Dr. ALĘKSANDRAS SMITH'AS,
Kolumbijos universiteto chemijos profesorius.

Bendrosios ir neorganinės chemijos pagrindai

I dalis.

J. Acuko ir M. Veinerio
versta iš vokiečių kalbos, iš dr. inž. J. D'Ans'o perdirbtos ir papildytos V laidos.

KAUNAS, 1930 — Vytauto Didžiojo — m.
Švietimo Ministerijos Knygų Leidimo Komisijos leidinys, 154 Nr.

Vertėjų pratartis.

Patys patyrę vadovėlių stoką lietuvių kalba, pasiryžome padėti mūsų studentijai chemijos srity. Neturėdami drąsos rašyti orginalaus moksliško veikalo, nusprendėme išversti iš svetimos kalbos **Neorganinės chemijos vadovėlį**.

Del autoriaus, kurio neorganinės chemijos vadovėlis atitinka Universiteto programą, kreipėmės į Gamtos-Matematikos fakulteto tarybą, kuri nurodė, kad dabartiniu laiku tinkamiausias neorganinei chemijai mokytis vadovėlis yra Kolumbijos universiteto profesoriaus ir chemijos skyriaus direktoriaus d-ro Aleksandro Smith'o «Bendrosios ir neorganinės chemijos pagrindai».

Šis vadovėlis yra išverstas į visas kultūringąsias kalbas. Vokiečių kalba d-ro inž. J. Dans'o kiek perdirbtas ir vokiečių studentijos plačiai vartojamas. Be to, šis vadovėlis turi daug pirmenybių prieš kitus, pav. kad ir Holeman'o vadovėlį, nes:

1. A. Smith'as dalyką aiškina elementariniu būdu, vaizdingai žymėdamas visas reakcijas formulomis, tuo tarpu Holemanas dalyką dėsto sausai ir dažnai reakcijas aprašo žodžiais, o tai nevaizdinga.

2. Pas A. Smith'ą fiziko-chemijos ir elektro-chemijos skyriai plačiau ir aiškiau išdėstyti.

3. Anglies atomo junginiai A. Smith'o aprašyti plačiau, ir iš to aprašymo gauname pilną supratimą apie organiškąją chemiją.

4. Kiekvieno skyriaus pabaigoj A. Smith'as duoda pakartoti eilę uždavinių bei klausimų, kurie žymiai palengvina kursą suprasti, ir studentas, sugebėjęs išspręsti tuos uždavinius ir atsakyti į klausimus, yra tikras, kad išeitąjį skyrių suprato ir moka.

Gamtos-Matematikos fakulteto taryba pritarė išversti ir Švietimo Ministerijos Knygų Leidimo Komisija sutiko išleisti A. Smith'o «Bendrosios ir neorganinės chemijos pagrindų» vadovėlį, kurį mes ir išvertėme iš vokiečių kalbos.

Manome, kad vadovėlis bus naudingas ne tik studentijai, bet ir kitiems, kurie turi reikalo su bendrosios ir neorganinės chemijos klausimais.

Mūsų vertimas turi kaikurių techniškų ydų, nes toks darbas pas mus sutinka daug įvairių kliūčių, kurias kiekvienas spaudos darbuotojas gerai žino ir kurių čia aiškinti netenka, tačiau turime pažymėti, kad šiuo darbu buvo labai susirūpinę ir daug prisidėjo prie jo vykdymo ir tobūlinimo gerbiamieji mūsų chemijos profesoriai Purėnas ir Butkevičius.

Prof. Purėnas tikrino ir konstatavo, kad mes sugebėjome chemiškąją mintį reikšti lietuviškai, o prof. Butkevičius niekuomet neatsakydavo savo patarimų bei nurodymų, ypač terminologijos klausimuose, ir leido pridėti jo referatą «Chemijos terminologija»; už tai jiems čia reiškiame širdingiausią padėką.

Vertimo kalbą taisė kalbininkas St. Dabušis ir techniškąjį darbą padėjo atlikti stud. Volotka, kuriems taip pat dėkojame.

Vadovėlis turi apie 800 pusl., todėl kad būtų patogesnis naudotis, jis leidžiamas dviem knygom: pirmoji iki metalų, o antroji iki galo.

Vertėjai.

TURINYS.

Skyrius | Pusl.

Chemijos terminologija.

Prof. F. Butkevičius.

Atspausdinta iš „Kosmos", gamtos ir šalimų mokslų mėnraščio 1929 m. 2 Nr.

Chemijos terminologijos klausimas yra tiek pat senas, kaip ir pats chemijos mokslas. Ir reikia jau iš pat pradžių pažymėti, kad šis klausimas ir ikišiol dar nėra sutvarkytas ir tebėra tvarkymosi stadijoj. Per plati yra chemijos mokslo sritis ir pergreita jos plėtojimosi eiga, perdaug, pagaliau, yra skirtumo tarp pavienių tautų kalbų įpročių chemijos nomenklatūros srity, kad galima būtų lengvai nustatyti visoms kalboms universalūs, tobūli vardai tiems gausingiems chemijos „individams"-junginiams. Žinomas dalykas, chemijos kalba tobūlėja ir plėtojasi daug greičiau, negu gyvoji bet kurios tautos kalba, tačiau ir jai reikia gana ilgo laikotarpio, kad terminų sistėma būtų aiški, loginga.

Modernosios chemijos nomenklatūros pradžia siekia dar garsiojo Lavoisier'o laikus. 1787 metais Paryžiuje buvo organizuota chemijos nomenklatūros komisija, pirmininkaujant joj pačiam Lavoisier'ui ir dalyvaujant tokiam, antai, chemikui, kaip Berthollet'as, ir kitiems mokslo vyrams. Sakytajai komisijai pavyko nustatyti tam tikra terminų sistema, ir tai sudarė pamatą dabartiniu metu vartojamai chemijos nomenklatūrai. Suprantamas dalykas, toji sistema toli gražu nebuvo dar tobūla ir paskiau visą laiką buvo, taip sakant, taisoma ir papildoma. Įdomu, kaip charakterizuoja chemijos nomenklatūrą praeitojo amžiaus chemikai. Vienas garsiųjų XIX mžiaus 2-sios pusės chemikų, Paulius Schützenberger'is savo 7 tomų veikale „Traité de Chimie générale" rašo taip: „Nomenklatūra tai įgudusių rankų pastatytieji rūmai, mes gėrimės jais ir nusilenkiame prieš juos, pareikšdami jiems pagarbos, bet tik taip, kaip mes gerbiame Koliziejų, arba Tėbų griuvėsius, nes tai yra suakmenėjęs trobesys, kuris braška iš visų šonų ir kurio visos

kertės reikia paremti". — Toliau kalbėsime tik apie neorganinės chemijos terminologiją.

Kaip anksčiau pasakyta, jau XIX-me amžiuje iš visų pusių, daugiausia atskirų mokslininkų, buvo daryta pastangų šiek tiek susisteminti tam tikrų neorganinės chemijos sričių terminai (taip antai,. A. W e r n e r'i s XIX amžiaus pabaigoj ir XX amžiaus pradžioj buvo sudaręs racijonalią kompleksinių junginių nomenklatūrą).

Naujais laikais, būtent, dar prieš didįjį karą, klausimui pasvarstyti platesniu ir bendru matu, „T a r p t a u t i n ė C h e m i j o s D r a u g i j ų A s o c i j a c i j a" buvo paskyrusi specijalią komisiją. Į šią komisiją buvo įtraukti, be kitų, ir tokie chemijos mokslo galiūnai, kaip antai, A. W e r n e r'i s, W i l. R a m s a y'u s ir, toliau, pasaulinio vardo mokslininkai N. B j e r r u m'a s, G. U r b a i n'a s, L. Č u g a j e v'a s. Komisija turėjo susirinkti pirmą kartą Paryžiuje 1914 mt. rugsėjo mėn. 3 d. bet tais pačiais metais rugpjūčio mėnesio pradžioje kilęs karas nutraukė visus šios srities darbus.

Karui praūžus, taikos gyvenimas vėl iškėlė chemijos terminologijos klausimą, ir mes matome, kad nauja institucija, būtent „T a r p t a u t i n ė G r y n o s i o s i r P r i t a i k o m o s i o s C h e m i j o s S ą j u n g a" (įsteigta 1919 metais liepos mėnesį) ima šiuo rūpintis ir savo 1921 metų birželio mėn. 27—30 d. d. posėdy Briuksely paveda dalyką specijaliai N e o r g a n i n ė s C h e m i j o s N o m e n k l a t ū r o s K o m i s i j a i su darbo komitetu [1]).

Prasideda darbas, ir štai jau 1922 metais sakytoji Nomenklatūros Komisija savo sumanymus įteikė minėtosios Sąjungos konferencijai, įvykusiai Lijone birželio mėnesį. Reikia pažymėti, kad tie sumanymai neturi iš pradžių galutino nusistatymo pobūdžio, galutinos decizijos pavidalo: jie tik kalba apie galimus pakeitimus, kurie, galimas daiktas, būsią tinkami; tokiu būdu sakytoji Komisija iš pradžių pasiūlo tik rekomendacijas ir rezervuoja galimumą naujiems pakeitimams ateity. Tarp kita ko jos buvo atkreipta dėmesio į tai, kad rūgštys, kuriose yra kele-

[1] Tuo pačiu metu buvo sudarytos ir Organinės Chemijos, ir Bijologinės Chemijos Nomenklatūros Komisijos.

tas jonogeninių hidrogenų[1], neturi būti vadinamos dvibazėmis (sakysime, H_2SO_4), tribazėmis (sakysime, H_3PO_4) ir t. t., nes tai prieštarauja bendrajai rūgšties prasmei, bet dihidrinėmis, trihidrinėmis ir t. t.Taigi, einant sakytąja rekomendacija, H_3PO_4, sakysime, yra trihidrinė rūgštis, $H_4P_2O_7$ yra tetrahidrinė rūgštis. Taip pat ir bazės, Komisijos manymu, turėtų būti vadinamos monohidroksinės (NaOH), dihidroksinės ($Ba(OH)_2$), trihidroksinės ($Fe(OH)_3$).

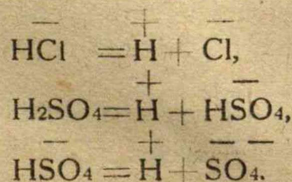
Nomenklatūros Komisijai 1923 metais toliau dirbant savo darbus, buvo nustatyta, kad terminas „hidratas" gali būti pritaikintas tik tokiems vandens prijungimo produktams, kur vandens molekula lieka tam tikra prasme sveika, sakysime: $Cl_2.8H_2O$, $Na_2SO_4.1OH_2O$, $BaO_2.8H_2O$; šis terminas negali būti vartojamas tokio tipo junginiams, kaip antai: $HNO_3(H_2O+N_2O_5)$, $Ba(OH)_2$ $(BaO + H_2O)$; taigi, hidratas neturi būti nei hidroksido, nei rūgšties sinonimas.

Dėl rūgščių kondensuotų ir atatinkamų joms druskų, kaip, antai: $H_2Cr_2O_7$. $H_2Cr_3O_{10}$ ir t. t., iš pradžių buvo manyta, kad čia galima sudaryti pavadinimai tokiu, antai, būdu: $H_2Cr_2O_7$ — anhidro-dichromo rūgštis, $H_2Cr_3O_{10}$ — dianhidro-trichromo rūgštis; tačiau paskiau toks sumanymas buvo atšauktas ir tokioms kondensuotoms rūgštims imta taikinti kitu principu sudarytieji pavadinimai: $H_2Cr_2O_7$ — dichromo rūgštis, $H_2Cr_3O_{10}$ — trichromo rūgštis, $H_4P_2O_7$ — difosforo rūgštis, $H_6Mo_7O_{24}$ — heptamolibdeno rūgštis.

Dėl druskų, kuriose dar užsiliko jonogeninių hidrogenų, kaip, antai: $CaHPO_4$, KH_2PO_4, $KHCO_3$ buvo pasiūlyti terminai: rūgštusis kalcio fosfatas, rūgštusis kalio fosfatas, rūgštusis kalio karbonatas arba dar: kalcio hidrogeno fosfatas, kalio dihidrogeno fosfatas, kalio hidrogeno karbonatas, kurie paskiau (1927 metais) tos pačios Komisijos buvo patvirtinti.

—(OH)—

[1] „Jonogeninis hidrogenas" reikia suprasti kaipo toks judrus hidrogenas, kuris jono pavidalu atsiskaido iš rūgšties, einant schemomis:



$$HCl = H^{+} + Cl^{-},$$
$$H_2SO_4 = H^{+} + HSO_4^{-},$$
$$HSO_4^{-} = H^{+} + SO_4^{--}.$$

1925 metais Nomenklatūros Komisija padarė dar visą eilę pasiūlymų. Pirmoj pradžioj tenka pažymėti, kad čia buvo atkreipta dėmesio į pavadinimus tokiems, antai, junginiams, kur valentingumo skaičius gali būti labai įvairus, t. y. kai kalbama apie sulfidus, oksidus ir t. t. Komisijos pažymima, kad pavadinimams tokiais atvejais sudaryti galima vartoti dvi sistemos.

(i) Vadovautis valentingumo skaičiumi, reiškiant jį romėnų skaitmenimis; pavyzdžiai:

Sb_2O_3 — stibio (III) oksidas (tarti: trivalenčio stibio oksidas),
Sb_2O_4 — stibio (IV) oksidas (tarti: tetravalenčio stibio oksidas),
Sb_2O_5 — stibio (V) oksidas (tarti: pentavalenčio stibio oksidas),
Sb_2S_3 — stibio (III) sulfidas (tarti: trivalenčio stibio sulfidas),
Sb_2S_5 — stibio (V) sulfidas (tarti: pentavalenčio stibio sulfidas).

(ii) Vadovautis formulomis ir vartoti paprastieji skaitmenys; pavyzdžiai:

MnO — mangano oksidas (tarti: mangano oksidas),
Mn_3O_4 — 3-mangano 4-oksidas (tarti: trimangano tetroksidas),
Mn_2O_3 — 2-mangano 3-oksidas (tarti: dimangano trioksidas),
Mn_2O_7 — 2-mangano 7-oksidas (tarti: dimangano heptoksidas),

Toliau, Nomenklatūros Komisijos 1925 metų pranešime buvo pažymėta, kad, sudarant druskoms pavadinimus, indekso tikslams reikia dėti pirmoj vietoj didesnio bazogeniškumo (pozityvesni) nariai, o antroj vietoj mažesnio bazogeniškumo (mažiau pozityvūs) elementai, tačiau vis dėlto paliekama laisvė atskirų tautų kalbose druskų pavadinimams sudaryti.

Paskiau, būtent 1926 metais, Nomenklatūros Komisijos buvo įsakmiai nurodoma, jog dėl nemetalų sudarytų junginių tenka išlaikyti griežta eilė, sudarant ją poliariškumo laipsnio pamatais. Ši eilė būtų: Si, C, Sb, P, N, Te, S, J, Br, Cl, F, O. Reikia, pavyzdžiui, rašyti JCl_3, bet ne Cl_3J.

Kai reikia sudaryti pavadinimai druskoms, atsižvelgiant į metalus, Nomenklatūros Komisijos pasiūlymu vartotinos dvi sistėmos:

(i) Vadovautis metalo valentingumo skaičiumi, išreiškiant jį romėnų skaitmenimis; pavyzdžiai:

$SnCl_2$ — alavo (II) chloridas (tarti: divalenčio alavo choridas);
$SnCl_4$ — alavo (IV) chloridas (tarti: tetravalenčio alavo choridas);

(ii) Vadovautis formulomis, pasinaudojant paprastais skaitmenimis; pavyzdžiui:

$SnCl_2$ — alavo 2-chloridas (alavo dichloridas).

Čia tenka pastebėti, kad pastarasis būdas — vadovautis formulomis — ne labai tinka tuomet, kai turima druskų, kurių molekulose dalyvauja o k s i g e n a s. Ir iš tikrųjų, juk, einant anksčiau pareikštu nusistatymu, sudarant pavadinimus kondensuotoms rūgštims ir jų druskoms (o čia kaip tik molekulose dalyvauja oksigenas), tenka vartoti priešdėliai di-, tri-, tetra-, ir t.t. O jei vadovausimės formulomis, sudarant pavadinimus paprastųjų, ne kondensuotų rūgščių druskoms, tai kartais kaip tik ir teks taip pat pavartoti sakytieji prefiksai (ištariant junginių pavadinimus). Taip antai, vadovaujantis formula $Pb(SO_4)_2$, junginys reikėtų pavadinti švino 2-sulfatas (tarti: švino disulfatas). Tačiau ištariant pavadinimą „švino disulfatas" ir turint galvoj pirmiau pareikštą nusistatymą vartoti prefiksus di-, tri-, tetra- ir t.t. kondensuotoms rūgštims ir jų druskoms pavadinti, švino disulfatas tektų suprasti kaipo PbS_2O_7, nes juk $H_2S_2O_7$ yra disieros rūgštis, o jos druskos: $K_2S_2O_7$, $Na_2S_2O_7$ ir t.t., yra metalų disulfatai. Taigi, turint galvoj, kad prefiksai di-, tri-, tetra- ir t.t. yra rezervuoti tokioms kondensuotoms rūgštims ir jų druskoms pavadinti, kurių molekulose dalyvauja oksigenas, tenka vadovautis tik metalų valentingumo skaičiumi, kai reikia sudaryti pavadinimai paprastoms rūgštims ir druskoms, kurių molekulose dalyvauja oksigenas.

Kai dėl pačių rūgščių pavadinimų, kur centrinis atomas (anijone) gali būti įvairaus valentingumo, tai buvo pasiūlyta vartoti prefiksai „hipo-", „per-" įvairiam valentingumo skaičiui žymėti. Galiausiai, rūgštims (ir jų druskoms), kuriose viso oksigeno ar tik jo dalies vietoj stovi siera, nutarta vartoti prefiksas „tijo-"; taigi: Na_2CS_3 reikia vadinti natrio tijokarbonatu, nes Na_2CO_3 vadinamas natrio karbonatu ir t.t.

Dėl kompleksinių junginių pavadinimų reikia pastebėti, kad šį klausimą (drauge su kitais nomenklatūros klausimais) yra nagrinėjęs Nomenklatūros Komisijos skirtas Komitetas savo 1925 m. spalių mėnesio posėdy Paryžiuj ir padaręs visą eilę rekomendacijų, kurios paskiau buvo priimtos ir patvirtintos. Einant sakytosiomis rekomendacijomis, kompleksų pavadinimai sudaromi šitokiu būdu.

(i) Centrinio atomo komplekse valentingumui žymėti vartotini romėnų skaitmenys.

(ii) Jei komplekse yra ir amonijako- NH_3 molekulos, tai joms žymėti vartotinas žodis „amonio“, ikišiol vartoto žodžio „amino“ vietoj.

(iii) Sudarant neigiamiesiems kompleksų jonams pavadinimus, reikia iš pat pradžių žymėti centrinis atomas (metalo), paskui tokie, kaip antai, molekulų pavadinimai: amonio- NH_3, aquo-H_2O, piridino-C_5H_5N ir t.t. pagal didėjantį molekulinį svorį; o pačiam gale reikia dėti neigiamųjų radikalų: NO_3, NO_2, C_2O_4, CN ir t.t. pavadinimai. Taip antai:

a) $Fe(CN)_6]^{----}$... geležies-II-heksacijanido jonas; $K_4[Fe(CN)_6]$... kalio geležies-II--heksacianidas;

b) $[Cr(NH_3)_2(NO_2)_4]^{-}$... chromo-III-diamonio-tetranitrito jonas; $K[Cr(NH_3)_2(NO_2)_4]$... kalio chromo-III-diamonio-tetranitritas;

c) $[Cr(NH_3)(H_2O)Cl_3\,NO_2]^{-}$... chromo-III-amonio-aquo-trichloro-nitrito jonas; $K[Cr(NH_3)(H_2O)Cl_3\,NO_2]$... kalio chromo-III-amonio-aquo-trichloro-nitritas.

(IV) Sudarant teigiamiems kompleksų jonams pavadimus, reikia iš pat pradžių žymėti centrinis atomas (metalo), paskui neigiamieji radikalai ir pačiam gale tokie, antai, molekulų pavadinimai: amonio- NH_3, aquo- H_2O ir t.t. pagal didėjantį molekulinį svorį. Taip, antai:

a) $[Cr(Cl)(NH_3)_4(H_2O)]^{++}$.. chromo-III-chloro-tetramonio-aquo jonas; $[Cr(Cl)NH_3)_4H_2O]Cl_2$... chromo-III-chloro-tetramonio-aquo chloridas;

b) $[IrCl_2(H_2O)(C_5H_5N)_3]^{+}$... iridžio-III-dichloro-aquo-tripiridino jonas; $[IrCl_2(H_2O)(C_5H_5N)_3]Cl$...iridžio-III-dichloro-aquo-tripiridino chloridas

(V) Kompleksiniams junginiams neelektrolitams pavadinti, reikia žymėti komponentai tokioj eilėj: metalo atomas, neigiamieji radikalai pagal didėjantį molekulinį svorį, paskui molekulos, taip pat pagal didėjantį molekulinį svorį. Taip, antai:

$[Cr(SCN)_3(NH_3)_3]$... chromo-III-tritijocijano-triamonijakas;
$[PtCl_4(C_5H_5N)_2]$... platino-IV-tetrachloro-dipiridinas.

Vadinasi, paskutinis komplekso komponentas suteikia čia galūnę.

Reikia pastebėti, kad tuojau po karo vokiečių chemikai savarankiškai šalia „Tarptautinės Grynosios ir Pritaikomosios Chemijos Sąjungos“ iškėlė pas save chemijos nomenklatūros reformos klausimą. Pijonierius čia buvo prof. A. Stock'as[1]. Tačiau, vokiečiams dirbant atskirai nuo sakytosios Sąjungos ir jiems įsteigus chemijos nomenklatūros reikalams savarankę

[1] Zeitschr. f. angew. Chemie 32 373 (1919).

komisiją vis dėlto buvo prieita gana artimų ir panašių išvadų. Tai įvyko iš dalies ir dėl to, kad, nors vokiečiai neturėjo progos dirbti sakytosios Sąjungos Komisijoj, vis dėlto buvo neoficijalių santykių ir kontakto. Užtenka tik pažymėti, kad 1925 m. posėdžiavusio Paryžiuj Nomenklatūros darbo komiteto narys A. M. P a t t e r s o n'a s (amerikietis) buvo apsilankęs Vokiečių Chemijos Draugijos buveinėj—„Hofmann'o namuose" Berlyne— ir turėjęs tenai pasitarimų nomenklatūros reikalais. Taigi, neorganinės chemijos nomenklatūros reforma yra daroma, galima sakyti, bendrais, kad ir su tam tikrais varijantais, pamatais lotynų ir anglų-saksų rasių pasauly.

Vertėtų kiek sustoti ties charakteringais pasiūlytos naujausiais laikais vokiečių nomenklatūros bruožais[1].

Anijonams (vadinasi, ir pačioms druskoms) pavadinti čia vartojamos galūnės: -id, -it, -at. Pavyzdžiai:

Na_2S — Natrio sulfidas,
Na_2SO_3 — Natrio sulfitas,
Na_2SO_4 — Natrio sulfatas.

Dėl priešdėlių: „tijo-", „hipo-", „per-" vartojimo vokiečių Chemijos Nomenklatūros Komisija priėjo tas pačias išvadas, kaip ir Tarptautinė grynosios ir pritaikomosios chemijos Sąjungos skirtoji komisija. Ji taip pat įspėja, kad nebūtų vartojami tokie, antai, pavadinimai: „Chlornatrium" (NaCl), „Schwefelkupfer" (CuS), „Schwefelsaures Eisenoxyd" ($Fe_2(SO_4)_3$), „Lithiumwasserstoff" (LiH), „Hyposulfit" ($Na_2S_2O_3$) ir t.t.

Metalų valentingumo skaičiams paprastuose (ne kompleksiniuose) junginiuose žymėti, vokiečių Nomenklatūros Komisija siūlo taip pat panašias priemones, kaip ir augščiau sakytos Sąjungos skirtoji Komisija.

Rūgščiosioms druskoms vokiečių Chem. Nomenklatūros Komisija siūlo, aplamai imant, hidrodruskų pavadinimą; tokiu būdu $KHSO_4$ ji vadina kalio hidrosulfatu, KH_2PO_4 — kalio hidrofosfatu, KHF_2 — kalio hidrofluoridu.

Bazinėms druskoms vokiečių Chemijos Nomenklatūros Komisija siūlo, aplamai imant, hidroksi-, oksi- junginių pavadinimą; tokiu būdu: $Cr(OH)SO_4$ ji vadina chromo hidroksisulfatu, BOCl — bismuto oksichloridu.

Tik dėl kompleksinių junginių vokiečių Chemijos Nomenklatūros Komisija daro skirtingą pasiūlymą, lyginant su Tarp-

[1] Zaitschr. f. angew. Chemie 38 713 [1925].

tautinės Grynosios ir Pritaikomosios Chemijos Sąjungos Nomenklatūros Komisijos pasiūlymais; ji siūlo, būtent, palikti savąją, dar A. W e r n e r'i o sudarytąją, nomenklatūrą. Tačiau dėl žodžio „Ammin" kompleksiniuose junginiuose ir ji siūlo pakeisti jį žodžiu „Ammoniak".

*

Pereinant prie lietuviškos chemijos nomenklatūros klausimo, tenka pažymėti gyvas reikalas atsikratyti iš rusų laikų užsilikusiu papročiu ir šioj srity ir sudaryti modernos nomenklatūros sistėmą. Kokia turėtų būti toji nomenklatūra, nesunku nustatyti, jei tik pasinaudosime Tarptautinės Grynosios ir Pritaikomosios Chemijos Sąjungos Nomenklatūros Komisijos ir Pritaikomosios Chemijos Nomenklatūros Komisijos pasiūlymais.

Autoriaus nuomone, s v a r b i a u s i e j i n e o r g a n i n ė s c h e m i j o s l i e t u v i š k o s n o m e n k l a t ū r o s n u o s t a t a i t u r ė t ų b ū t i š i t o k i e.

I. Sudarant paprastos (ne kompleksinės) druskos pavadinimą, p r a d ž i o j d e d a m a s m e t a l a s, o p a s k u i r ū g š t i e s r a d i k a l a s.

II. Sudarant pavadinimus tokiems junginiams, kurių komponentai yra tik (dviejų rūšių) nemetalai ar tik (dviejų rūšių) metalai, tenka p r a d ž i o j d ė t i d i d e s n i o b a z o g e n i š k u m o e l e m e n t a s. Pavyzdžiui: cinko junginys su auksu reikia pavadinti cinko auridu, jodo junginys su chloru reikia pavadinti jodo chloridu ir t. t.

III. Rūgšties radikalo (vadinasi, ir druskos radikalo, arba, aplamai, anijono) pavadinimo g a l ū n ė s turi būti įvairios destis, koks centrinio atomo radikale (anijone) oksidacijos laipsnis, arba valentingumas ir, būtent: a) v i d u r i n i a m o k s i d a c i j o s l a i p s n i u i žymėti vartotinas „-a t a s", b) m a ž e s n i a m o k s i d a c i j o s l a i p s n i u i žymėti vartotinas „-i t a s", c) o m a ž i a u s i a m o k s i d a c i j o s l a i p s n i u i žymėti vartotinas „-i d a s", kuris taip pat vartojamas ir junginiams iš dviejų metalų ar dviejų nemetalų žymėti; be to, a u g š č i a u s i a m c e n t r i n i o a t o m o rūgšties radikale (anijone) o k s i d a c i j o s l a i p s n i u i žymėti vartotinas priešdėlis „per-", o m e n k e s n i a m — „h i p o-".

Pavyzdžiai:

$K_2S_2O_8$ — kalio persulfatas,
K_2SO_4 — kalio sulfatas,
K_2SO_3 — kalio sulfitas,
$K_2S_2O_4$ — kalio hiposulfitas,
K_2S — kalio sulfidas.

IV. Jei rūgšties radikale (anijone) oksigenas pavaduotas (iš dalies ar visai) sieros, tai vartotinas priešdėlis „tijo-". Pavyzdžiui: $Na_2S_2O_3$ — natrio tijosulfatas.

V. Sudarant pavadinimus kondensuotoms rūgštims ir jų druskoms, vartotini priešdėliai „di-", „tri-", „tetra-", „penta-" ir t. t.

Pavyzdžiai:

$Na_2Cr_2O_7$ — natrio dichromatas,
$K_2Cr_3O_{10}$ kalio trichromatas
$Na_2B_4O_7$ — natrio tetraboratas,
KB_5O_8 — kalio pentaboratas.

VI. Metalų valentingumo skaičiui druskose ir hidroksiduose žymėti vartotini romėnų skaitmenys.

Pavyzdžiai:

$HyCl_2$ — gyvsidabrio (II) chloridas (tarti: dvivalenčio gyvsidabrio chloridas),
Hg_2Cl_2 — gyvsidabrio (I) chloridas (tarti: monovalenčio gyvsidabrio chloridas),
$SnCl_4$ — alavo (IV) chloridas (tarti: tetravalenčio alavo chloridas).

Tačiau, sudarant druskų ir hidroksidų pavadinimus, galima vadovautis ir formulomis (stechijometrijos atžvilgiu), jeigu tik molekulose nebūtų elemento oksigeno. Čia vartotini paprastieji (ne romėnų) skaitmenys.

Pavyzdžiai:

$SnCl_4$ — alavo 2-chloridas (tarti: alavo dichloridas),
$SnCl_2$ — alavo 4-chloridas (tarti: alavo tetrachloridas.

VII. Sulfidams ir oksidams vartotinos dvi sistėmos.

a) Vadovautis valentingumo skaičiumi, reiškiant jį romėnų skaitmenimis:

Pavyzdžiai:

Fe_2O_3 — geležies (III) oksidas (tarti: trivalentės geležies oksidas),
Mn_2O_7 — mangano (VII) oksidas (tarti: heptavalenčio mangano oksidas).

b) Vadovautis formulomis, vartojant paprastuosius skaitmenis.

Pavyzdžiai:

Fe_2O_3 — 2-geležies 3-oksidas (tarti: digeležies trioksidas),
Fe_3O_4 — 3-geležies 4-oksidas (tarti: digeležies tetroksidas),
FeS_2 — geležies 2-sulfidas (tarti: geležies disulfidas),
Fe_2S_3 — 2-geležis 3-sulfidas (tarti: digeležies trisulfidas).

Pastaba. — (i) Vadovautis vien tik valentingumo skaičiumi nevisuomet galima, nes nevisuomet būna aiškus pats valentingumo skaičius. Taip antai, dar neseniai junginys Sb_2O_4

buvo nagrinėjamas kaipo sudėtinis ($Sb_2O_3 + Sb_2O_5$) junginys, kuriame vienas Sb. trivalentis, o kitas penkiavalentis, o tuo tarpu dabar yra jau pamato manyti stibį esant čia tetravalentį.

(ii) Kur negali kilti abejonių dėl valentingumo skaičiaus ir dėl pačios formulos, ten skaitmenys visai išleidžiami.

Pavyzdžiui:

ZnO — cinko oksidas,
Al_2O_3 — aliuminio oksidas.

VIII. Vadinamosioms rūgščioms druskoms pavadinti vartotini priešdėliai „hidro-", dedant juos tuojau po metalo.

Pavyzdžiai:

$KHSO_4$ — kalio hidrosulfidas
$Na_2H_2P_2O_7$ — natrio dihidrodifosfatas,
KHS — kalio hidrosulfidas.

IX. Vadinamosioms bazinėms druskoms pavadinti vartotini priešdėliai „hidroksi-", „oksi-", dedant juos tuojau po metalo.

Pavyzdžiai:

$Fe(OH)SO_4$ — geležies (III) hidroksisulfatas,
$BiONO_3$ — bismuto oksinitratas.

X. Turint reikalo pavadinti ne druska, bet ta pati rūgštis, reikia dėti prefiksas „hidro-".

Pavyzdžiai:

$H_2S_2O_8$ — dihidropersulfatas,
H_2SO_4 — dihidrosulfatas,
H_2SO_3 — dihidrosulfitas,
$H_2S_2O_4$ — dihidrohiposulfitas,
H_2S — dihidrosulfidas.

Tačiau rūgštims pavadinimai galima sudaryti ir kitokiu būdu, ir, būtent, vartojant žodį rūgštis.

Pavyzdžiai:

$H_2S_2O_8$ — persulfatinė rūgštis,
H_2SO_4 — sulfatinė rūgštis,
H_2SO_3 — sulfitinė rūgštis,
$H_2S_2O_4$ — hiposulfitinė rūgštis,
H_2S — sulfidinė rūgštis.

Pastaba. — Savaime suprantama, kad tokie, įgiję pilietybės teisę terminai, kaip druskos rūgštis, sieros rūgštis, fosforo rūgštis, chromo rūgštis, boro rūgštis, azoto rūgštis ir t. t. taip pat gali būti vartojami kaipo sinonimai tokių terminų: hidrochloridas, dihidrosulfa-

tas, trihidrofosfatas, dihidrochromatas, trihidroboratas, hidronitratas ir t. t.

XI. Kompleksinių junginių pavadinimai turi būti sudaryti pagal Tarptautinės Grynosios ir Pritaikomosios Chemijos Sąjungos Komisijos nutarimus (žiūr. XX, XXI pusl.), dedant centrinio komplekso elementą komplekso pradžioj.

Pavyzdžiai:

$K_3[Co(NO_2)_6]$ — kalio kobalto (III) heksanitritas (tarti: kalio trivalenčio kobalto heksanitritas),
$K_4[Fe(CN)_6]$ — kalio geležies (II) heksacianidas (tarti: kalio divalentės geležies heksacianidas),
$K_3[Fe(CN)_6]$ — kalio geležies (III) heksacianidas (tarti: kalio trivalentės geležies heksacianidas).

Pastaba. — Jei komplekse amonijakas, tai jis komplekse ir vadinamas tuo pačiu vardu, bet ne „aminu"; taip, antai:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ — sidabro diamonijako chloridas,
$[Zn(NH_3)_4]SO_4$ — cinko tetramonijako sulfatas.

Galiausiai, dėl pačių elementų tenka vartoti iš senų laikų lietuvių kalboj žinomi pavadinimai: geležis, siera, varis, auksas, sidabras ir t.t.; o tiems elementams, kurie senovės lietuvių kalboj nebuvo žinomi, tenka vartoti lotyniškieji pavadinimai, tik sulietuvinus galūnes, taip antai: Te—teluris, Sb—stibis, Ra—radis, Bi—bismutas, As—arsenikas ir t. t.

Baigdamas šį referatą, autorius norėtų įspėti, kad nebūtų vartojami tokie, dar iš rusų laikų užsilikę, netikusio stiliaus pasakymai: „ašchlor" (HCl), „kalioenotrys" (KNO_3), „enachlor" (NaCl), „enašketurichlor" ($[NH_4]Cl$) ir t.t. Čia reikia sakyti: hidrochloridas, arba druskos rūgštis, kalionitratas, natrio chloridas, amonio chloridas ir t.t., arba dar: ašceel (HCl), kaenotrys (KNO_3), enaceel (NaCl), enašketuriceel (NH_4Cl) ir t.t.

Kaunas. Universitetas, Neorganinės Chemijos Laboratorija.

I SKYRIUS.

1 įvadas.

Chemija, kaip ir jai gimininga fizika, yra atskiras gamtos mokslas. Griežtos ribos šiedviem mokslam nustatyti negalima. Abu mokslu nagrinėja materiją, iš kurios susideda pasaulis, ir visa, kas jame yra. Fizika tyrinėja tokius veiksmus ir reiškinius, kurie, suteikdami įvairias energijos formas, materijos ir atskirų jos ypatybių nepakeičia, o chemija — tokius procesus, kurių įtaka medžiagos kinta ir virsta kitomis (medžiagomis), savo ypatybėmis visai skiriančiomis nuo pirmykščių medžiagų.

Abiejuose moksluose, fizikoje ir chemijoje, skiriame dvi dali: eksperimentinę ir teorinę. **Eksperimentinėje,** arba **aprašomojoje, chemijoje** aprašomos cheminių junginių ypatybės ir vykstą procesai, pakitimai ir t. t.; **teorinėje chemijoje** nurodomi dėsniai, kuriais nustatomas cheminių procesų vykimas. Tie metodai, kuriais nustatoma medžiagos kiekybė ir kokybė, sudaro **analizinę chemiją,** kuri išsivystė į atskirą chemijos mokslo šaką.

Šiandien chemijoje labai dažnai vartojami fizikos metodai, todėl, studijuojant chemiją, reikia mokėti ir fizika. Visai nėra chemiškų procesų, arba vyksmų, kuriuose nebūtų ir fiziškų reiškinių. Mes kaip tik panaudojame fiziškas medžiagos ypatybes cheminėms medžiagoms pažinti ir taip pat iš fiziškų ypatybių atmainų sprendžiame apie chemišką procesą. Artimą fiziškų ir chemiškų reiškinių sąryšį ir to paties meto jų skirtumą,kurie daro chemiją ir fiziką bendrais mokslais, pamatysime aiškiau iš pavyzdžių.

Jei laikysime geležį drėgname ore, tai ji rūdija. Iš pradžių procesas vyksta paviršiuje, galiausiai išsiplečia ir visoje masėje. Tuo kartu kiekviena geležies dalelė staiga keičia fiziškas **savo ypatybes.** Geležis yra pilkas, metališkai blizgąs, turįs didelį lyg. svorį (maždaug 7,5), magneto pritraukiamas, kūnas; gauto-

sios rūdys atrodo rausvos, į žemę panašios, spalvos, lyginamasis jų svoris mažesnis kaip geležies (maždaug 4—5), ir magneto netraukiamos. Mes sakome, kad čia įvyko cheminis procesas, kuris pasireiškė dėl to, kad, veikiant drėgnam orui, geležis surūdijo. Čia mes ir pažįstame chemišką procesą iš aprašytųjų fiziškų pirmykštės ir gautosios medžiagos ypatybių skirtumų.

Degant žvakei, vyksta komplikuotas chemiškas procesas; matome liepsnos šviesą, matome, kad kieta žvakės medžiaga nyksta, ir, galiausiai, tiksliai ištyrę randame, kad iš liepsnos išsiskyrė dujų mišinys, kurį pagamino kisdama kietoji žvakės medžiaga. Čia irgi naudojamės visa eile degimo procesą lydinčių fiziškų ypatybių chemiškam procesui (arba vyksmui) pažinti.

Geležį ir rūdis laikom dviem skirtingom medžiagom, nes fiziškos jųjų ypatybės griežtai skirtingos.

Medžiagos A virtimas medžiaga B visuomet įvyksta staiga — nenuosekliai, t. y. jokių tarpinių perėjimo laipsnių nepastebima; medžiagos A virtimas medžiaga B visuomet surištas su bendrų fiziškų ypatybių pasikeitimu. **Savotiški chemijos procesų požymiai yra tie, kad bendros fiziškos dalyvaujančiųjų medžiagų ypatybės priverstos kisti ir tas kitimas yra staigus.**

Aukščiau nusakytomis mintimis mes apibrėžiame tik išorinius (laukutinius) chemiško proceso požymius, bet tai aptariame ne visai išsemiamai. Toks nevisiškas chemiško proceso apibrėžimas tinka ne tik chemiškiems procesams, bet apima visą eilę tokių reiškinių, kurie paprastai priskiriami prie fiziškų reiškinių. Vandens virtimą garais arba ledais ir, aplamai, kiekvienos medžiagos stovio pakitimą turėtumėm laikyti, vaduodamies minėtuoju apibrėžimu, irgi chemišku procesu, tačiau mes jį laikome grynai fizišku reiškiniu.

Chemiškąjį procesą turime siaurėliau apibrėžti, atskirti nuo vadinamųjų fiziškųjų reiškinių. Bet čia reikia pastebėti, kad yra žinoma ištisa eilė tarpinių reiškinių grynai fiziškų procesų tarpe, kaip antai švino lydymasis, ir aiškių chemiškų procesų, kaip antai geležies virtimas rūdimis; taigi faktinai labai sunku nustatyti tarp chemijos ir fizikos ryški riba.

Geležies rūdijimo proceso paaiškinimas. Kad aiškiau suprastumėm chemiškų procesų ir fiziškų reiš-

kinių skirtumą, panagrinėsime rūdijimo pavyzdį. Rūdijimo išaiškinimas mums geriau padės suprasti ir kitus chemiškus ir fiziškus skirtumus. Randama, kad, be geležies, taip pat ir kiti metalai visai panašiai kinta, juo labiau—pašildyti. 1630 m. prancūzų gydytojas Jean Rey'as pastebėjo, kad berūdydami metalai darosi sunkesni. Jis savo bandymams paėmė šviną ir cinką, kurių pirmasis, šildomas atmosferos ore, pasidarė rusvai gelsvas, antrasis virto baltais milteliais. Iš čia minėtasis gydytojas padarė išvadą, kad šiuose procesuose oras turėjo didelę reikšmę. Kiti tyrinėjimai buvo atlikti Boyle'io (1627 — 1691). Mayow'o (1645 — 1679) ir Hooke'o (1635 — 1703) Anglijoje ir visų buvo patirta, kad šiame procese kažkokia oro medžiaga jungiasi su metalais. Ši medžiaga paskiau buvo pavadinta deguonimi.

Flogistono hipoteza. Šis aprašytasis paaiškinimas šiandien mums atrodo visai paprastas ir suprantamas, tačiau chemikų buvo atmestas;jis prieštaravo tuo laiku vyravusiai reikšmingai hipotezai, kuria buvo aiškinami rūdijimo ir degimo procesai. Prisilaikydami Platono išreikštos pažiūros, kad iš degančių kūnų išsiskiria kažkokia medžiaga ir kad liepsna ir karštis sudaro jėgą, kuria toji medžiaga išstumiama, Stal'is ir Becher'is atsiprotėjo, kad visuose rūdijančiuose arba degančiuose kūnuose esanti kažkokia materija, kurią jie pavadino **flogistonu.** Degant kūnui, ši medžiaga turėjo išsiskirti, ir tuo buvo aiškinamas likusiųjų medžiagų savybių pakitimas. Rūdijančių kūnų pasunkėjimo priežasčiai paaiškinti jie sugalvojo gudrią savo hipotezą, jog flogistonas, rasit, esanti medžiaga,visai neturinti sunkumo savybės,bet turinti dargi lengvumo jėgą. Šiai medžiagai išsiskyrus, likusieji kūnai, suprantama, turi pasunkėti. Šios pažiūros laikėsi daugelis tų laikų chemikų. Nenuostabu, kad įvairūs mėginimai aiškinti cheminius procesus šiuo savotišku pagrindu buvo klaidingi ir bevaisiai.

Lavoisier'as pirmasis 1774 m. įrodė, kad, oksiduojant alavą, dalis oro tikrai nyksta, ir alavo svoris didėja.

Visiems priėmus flogistono hipotezą, chemijos vystymasis buvo sustabdytas 150 metų. Nuo Jean Rey'o išradimo ligi Lavoisier'o žymių darbų chemijos srity galima pažymėti tiktai menka pažanga.

Svarstyklių įvedimas chemijoje turi didelę reikšmę; jos chemikui yra didelis pagalbininkas. Šis nuopelnas priklauso, aplamai, Lavoisier'ui. Tačiau jau prieš tai jų pagalba buvo pasiekę svarbių rezultatų Jean Rey'as, Boyle'is ir Black'as (1728 — 1799).

Įvairios chemiškų kitimų rūšys. Norėdami suprasti sudėtingus ir painius chemiškus procesus, išnagrinėsime keletą tipingų pavyzdžių ir pastebėsime, kad visi chemiški kitimai, su kuriais mes paskui susidursime, bus į juos panašūs.

Geležis taip pat lengvai jungiasi su siera, kaip ir su oro deguonimi. Siera yra balsganai geltonos spalvos, turįs mažą lyg. svorį (2), kūnas. Jos lydymosi taškas 114°C.; vandenyje netirpsta, bet lengvai tirpsta anglio sulfide CS_2 (41:100, 18°C*). Ji krištolėja (1 piešinys) rombinės sistėmos krištolais. Sumaišius geležies pjuvenas ir sieros miltelius, jungimasis dar neįvyksta, nors mišinys įgyja kitokią, negu siera ir geležis, spalvą, tačiau, žiūrėdami pro mikroskopą, matysime atskiras sieros ir geležies daleles ir magneto pagalba galime geležies pjuvenas išskirti. Be to, sierai nuo geležies atskirti naudojamės anglio sulfidu, nes siera jame tirpsta, geležis gi ne.

Tam tikslui paimsime į mėgintuvėlį sieros ir geležies mišinį su anglio sulfidu, suplaksime (2 pieš.) ir geležį nufiltruosime (3 pieš.). Sieros anglį galime lengvai išgarinti (4 pieš.) ir mėgintuvėly pasiliks geltoni rombiškos formos sieros krištolai. Likę ant filtro tamsūs krištolėliai išdžiovinti, magneto pritraukiami.

Jei mėgintuvėly esantį mišinį kiek pašildysime, tai greit pastebėsime smarkiai išsiskiriant šilimą, taip kad turinys vienoje vietoje užsidega, ir tas degimas išsiplečia visoje masėje. Ataušinę gauname akytą, juodą masę. Ji yra trapi, neturi magneto savybių, sieros anglyje netirpsta ir, net tiksliai mėgindami mikroskopu, skirtingų dalių nepastebėsime.

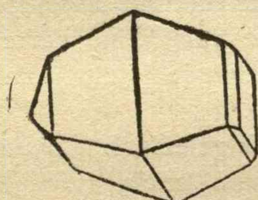
Tą naują kūną vadiname geležies sulfidu; jo savybės, kaip matome, visiškai skirtingos nuo jį sudarančių medžiagų savybių. Kūnas, kurs susidaro, kaip geležies sulfidas, vieno kūno susijungimu su kitais kūnais, vadinasi **junginys.** Rūdys ir kiti oksiduoti metalai yra taip gi junginiai.

1774 m. Prestley'us išbandė gyvsidabrio oksidą, kuris yra šviesių, rausvų, labai sunkių miltelių pavidalo kūnas. Šis bandy-

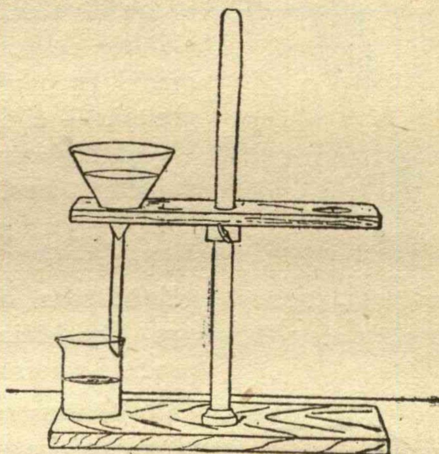
---

*) T. y. 41 sv. dal. sieros tirpsta 100-te sv. dalių anglio sulfido, esant 18°C. Anglio sulfidas yra sieros ir anglio junginys (žiūr. toliau).

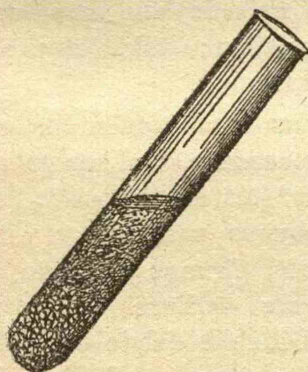
mas turi ypatingą istorinę reikšmę. Jei gyvsidabrio oksidą kaitinsime (5 pieš.), tai pastebėsime išsiskiriant dujas. Šios dujos sudėties atžvilgiu nėra tokios, kaip oras, nes jose užsiliepsnoja vos terusianti skala (balana).



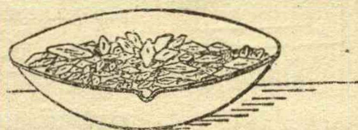
1 pieš.



3 pieš.



2 pieš.



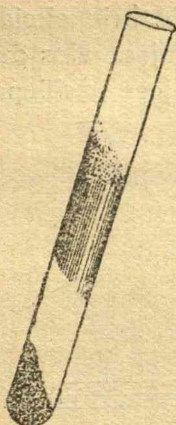
4 pieš.

Išsiskyrusios dujos yra grynas deguonis*). Bešildant, vienu laiku ant mėgintuvėlio sienelių pasidaro sidabrinis veidrodis. Galiausiai, kaitintas kiek ilgesnį laiką, visas gyvsidabrio oksido kiekis skyla į gyvsidabrį ir deguonį; nustojus kaitinti, procesas sustoja. Šis procesas griežtai skirtingas nuo aukščiau minėtų ir toji skirtumo reikšmė tuojau mums paaiškės.

Dabar patyrinėsime dar sidabro nitrato ir natrio chlorido tarpusavio veikimą. Natrio chloridas krištolėja mažais kūbo pavidalo krištolėliais (6 pieš.), o sidabro nitrato krištolai turi rombinę sistemą (7 pieš.). Abi šios medžiagos vandenyje tirpsta.

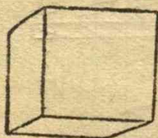
Pilant vieną tirpinį į antrąjį, pasidarys baltų nuosėdų, pilant dar daugiau, nuosėdų kiekis nebedidės (8 pieš.). Nufiltruotos nuosėdos vadinasi sidabro chloridas; jis susideda iš sidabro ir chloro. Šviesos įtaka sidabro chloridas skyla sudedamosiomis

*) Oras yra dujų mišinys, kuriame deguonies yra tiktai penktoji dalis.

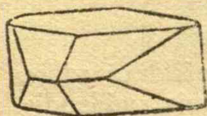

5 pieš.

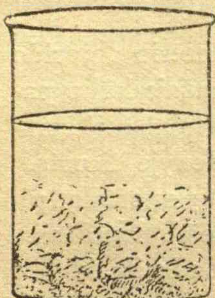
savo dalimis: sidabras atsiskiria smulkiomis dalelėmis į melsvai pilkas iki rausvos spalvos nuosėdas. Filtratą išgarinę, gauname romboedrinius (9 pieš.) krištolus, kurie tolygūs gamtos (čilinei) natrio salietrai. Tokiu būdu, gavome iš sidabro nitrato ir natrio chlorido sidabro chloridą ir natrio nitratą. Šiuo kartu medžiagų pasikeitimas vandenyje įvyko gana greitai, — šildyti nereikėjo.

Mūsų bandyme siera ir geležis, būdamos du kūnu, susijungė ir sudarė trečią (vieną) kūną — junginį. Toks įvykis vadinamas susijungimu. Tas pat atsitinka oksiduojant geležį arba alavą. Priestley'aus bandymas yra atvirkščias pirmajam; tokį chemišką procesą vadiname **skilimu.**


6 pieš.

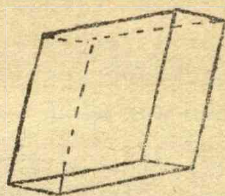
Trečias pavyzdys lyg ir painesnis, bet esmėje nieko naujo nesudaro. Kol kas galime vaizduotis, kad pirmykštės medžiagos iš pradžių suskyla, o pabuvus susijungia į kitus kūnus. Čia turime abu pirmiau pasakytu atveju. Toks procesas vadinasi **abipusis, dvigubas skilimas.** Didelėje dalyje chemiškų procesų vyksta susijungimas, skilimas arba dvigubas, abipusis skilimas. Tačiau, būna atsitikimų, kad junginys virsta kitu, visai nauju, kūnu, nors mes nieko prie jo neprijungiam ir nieko iš jo neatskeliam (žiūrėk šlapalo). Žinome, jog yra dviejų rūšių fosforo: 1) bespalvis, lydus (lengvai lydąsis) ir užsidegąs ir 2) raudonas — kaitinamas nesilydo ir sunkiai užsidega. Jei kaitinsime bespalvį fosforą uždarytame inde maždaug iki 300°C, tai gausime **raudonąjį fosforą.** Šiame pasikeitime substancijos svoris nesikeičia. Tokiais atvejais mes ir sakome, kad vyksta **vidinis** materijos **pasikeitimas,** arba **persigrupavimas.**


7 pieš.


8 pieš.

Šis pavyzdys juo labiau kreipia mūsų akis į tai, kad ir čia sunku atskirti, ar fos-

foro pasikeitimas yra fiziškas, ar chemiškas procesas; tokie atsitikimai vadinami ribiniais.



9 pieš.

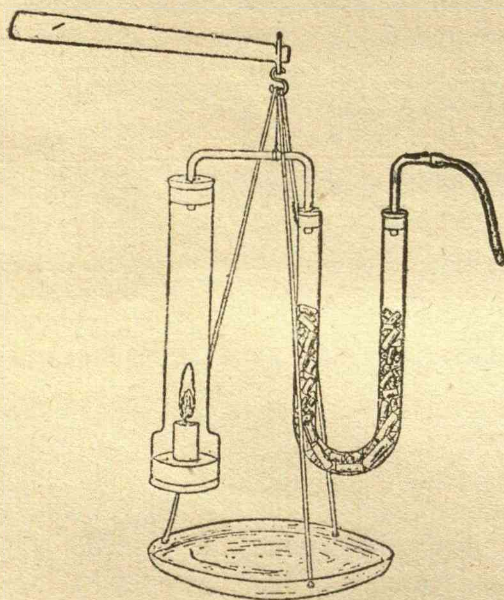
Iš tų galvojimų chemiški procesai galima taip apibrėžti (plg. 2 pusl.): **Chemiškame procese vyksta medžiagų jungimasis arba junginių skilimas; arba dėl tarpusavio veikimo medžiagos virsta naujomis medžiagomis. Tokiu budu, chemiško proceso esmė glūdi medžiagų kitime.**

Pratimai: žiūrėdami į atskirų straipsnių antrašus, pamėginsime: a) trumpai atpasakoti turinio esmę, b) pagalvoti, kaip prie išvadų prieita, c) sugalvoti pavyzdžių ir pritaikinti gautąsias išvadas. Be to, nagrinėjant kitus skyrius, reikia laikytis irgi to paties kartojimo metodo.

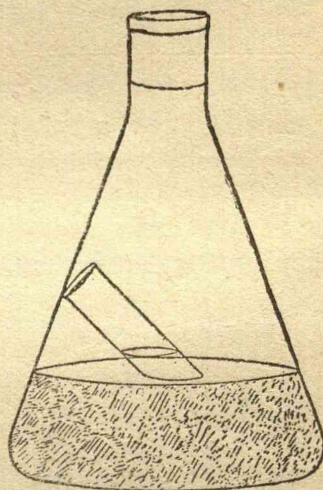
II SKYRIUS.

2 įvadas.

Masės pastovumo dėsnis. Pirmajam įvade chemišką procesą apibrėžėme, sakydami, jog susidarančių medžiagų savybės skiriasi nuo pirmykščių medžiagų savybių. Čia kyla klausimas: ar vykstant chemiškam procesui keičiasi ir reaguojančiųjų medžiagų **masė?** Šis dalykas buvo labai rūpestingai tirtas, bet nė vienu atsitikimu nebuvo įrodyta masės kitimo chemiškuosiuose procesuose. Nors paimtųjų medžiagų svorių suma niekuomet nėra absoliutiškai lygi per chemiškąjį procesą susidariusių produktų svoriui, bet juo



10 pieš.



11 pieš.

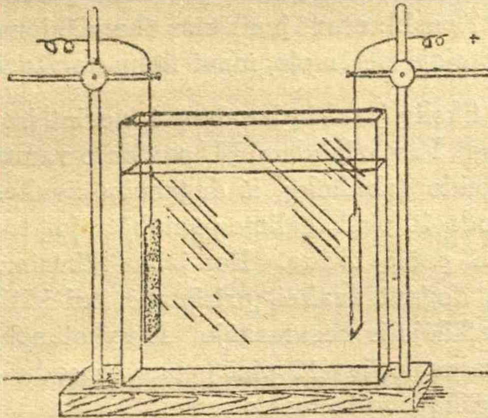
rūpestingiau bandymas būna daromas, juo mažesnis būna tų dydžių skirtumas. Taigi, visus chemiškus procesus galime taip apibrėžti (palygink 2 ir 7 pusl.): **esant įvairiems chemiškiems kitimams, vykstantiems duotojoje sistėmoje, masė lieka nekitusi.**

Reikia, žinoma, labai tikslių įrankių bandymui, norint įrodyti šį masės pastovumo dėsnį. Pav., rinkdami į U pavidalo vamzdį, pripildytą natrio hidroksido gabaliukų, iš degančios žvakės išsiskiriančias dujas, kaip rodo 10 pieš., galime pastebėti, jog tos dujos sveria net daugiau už pačią žvakę. Bet jeigu atimsime oro deguonies svorį, kuris, degant žvakei, prisijungė, tai įsitikinsime, jog čia svoris nepadidėjo ir nesumažėjo. Iš vykstančių aklinai uždarytuose induose reakcijų (11 pieš.), pav. nusodinimo, galime konstatuoti visišką svorio pastovumą.

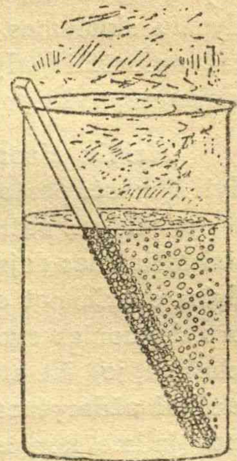
Fiziški reiškiniai, lydį chemiškuosius procesus. Kaip matėme, sierai ir geležiai jungiantis į sieros geležį, išsiskiria (susidaro) šilimos.

Pastebėta, kad ir kitiems chemiškiems procesams vykstant, irgi išsiskiria žymūs šilimos kiekiai. Betgi gyvsidabrio oksidui suskaidyti reikia pastovios šilimos versmės, tiekiančios reakcijai šilimos išteklių, nes jį pašalinus, reakcija tuoj sustos. Vadinas, procesas, kaip matome, reikalauja šilimos, ir reakcijos eiga pareina nuo patiekto jam jos kiekio. Taigi chemiškuosiuose procesuose šilimos išsiskyrimas arba jos sugėrimas (absorbavimas) yra svarbus reiškinys. Šilimai labai žymiai išsiskiriant, kaip nurodėme sieros geležies gaminimosi procese, gaunama ir šviesos. Tačiau sidabro chloridas, kuris tamsoje neribotam laikui lieka be atmainos, šviesoje, sugerdamas šviesos spindulius, skaidosi į sudedamąsias savo dalis. Todėl galime pasakyti, kad tam tikruose chemiškuosiuose procesuose vyksta šviesos spinduliavimas (radijacija) arba jos įsiurbimas (absorbcija). Šie faktai ragina mus ir toliau sekti chemiškųjų ir fiziškųjų procesų santykius.

Įmerkę abi baterijos arba dinamo mašinos vieli į sidabro nitrato tirpinį (12 pieš.), matome, jog neigiamasis elektrodas apsitrauks sidabro sluoksniu. Tam tikrą laiką leidžiant pro šiam tikslui atsakomai paruoštą tirpinį elektros srovę, ir visas sidabras išsiskirs ant neigiamojo elektrodo.

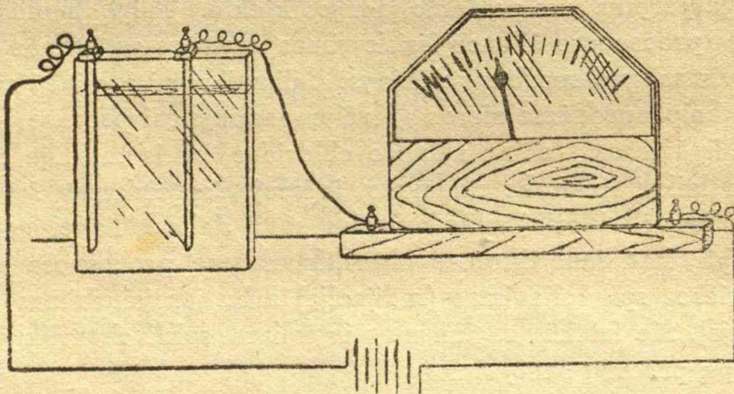


12 pieš.



13 pieš.

Tad savaime aišku, kad čia yra sunaudota elektros. Yra žinomas ir priešingas atsitikimas: (jame) chemiškasis procesas sudaro elektros šaltinį. Pav., cinkas tirpsta praskiestoje sieros rūgštyje, išskirdamas dujas; šiame įvyky išsiskiria ir šilima (13 pieš.). Įmerkus cinko ir platinos plokšteles į rūgštį ir vario vielomis sujungus jų galus su galvanometru, galvanomet-

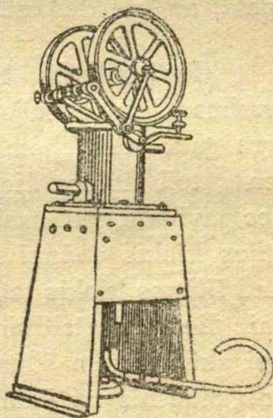


14 pieš.

ras tuojau parodys, kad susidaro elektros srovė (14 pieš.). Čia vyksta tas pat chemiškas vyksmas, kaip ir pirmiau. Tėra tik tas skirtumas, kad dujos išsiskiria prie platinos plokštelės. Galime lengvai įrodyti, jog platina čia visai nekinta, bet yra tiktai

geras elektros laidininkas. Taigi, ši chemiškoji reakcija gamina ne šilimą, bet elektrą. Ir iš tikrųjų, galvaninis elementas yra aparatas, kuriame vyksta chemiškasis vyksmas, paprastai šilimai išsiskiriant, o jos vietoje gaminantis elektrai. Būna ir tokių chemiškų reakcijų, kuriose susidaro dideli mechaniškosios energijos kiekiai (sprogimai).

Iš paminėtųjų pavyzdžių matome, jog chemiškiesiems procesams vykstant, pasigamina šilimos, šviesos, elektros arba mechaniškosios energijos. Kyla klausimas, koks yra sąryšis tarp tų reiškinių? Yra žinoma, kad karšto oro variklis (15 pieš.) pradeda judėti, pašildytas Bunzeno žibelės (lempelės) liepsna. Jeigu šį variklį sujungsime su dinamo mašina, tai pasidarys elektra. Elektros srovė eina įkaitintomis žibės (lempos) vielomis ir gamina šviesą ir šilimą; arba sujungus elektros srovę su antrąja dinamo mašina, ši pradės judėti ir virs varikliu. Sustabdžius stabdikliu karšto oro variklio judėjimą, padidės šilimos kiekis variklyje; bet, šiai mašinai dirbant bet-kurį darbą, jos šilima nyksta. Šie reiškiniai yra žinomi iš fizikos; mes irgi prieiname bendrą išvadą, kad šilima, šviesa, elektra ir judėjimas gali virsti viena ar kita šios rūšies energija ir yra tas pats, tik kitokio pavidalo, daiktas. Mes sakome, kad esama **įvairių energijos rūšių.** Pagal Ostvaldą, **energija yra darbas ir visa, kas iš darbo gaunama arba gali būti darbu paverčiama.** Visi energijos rūšių pakitimai priklauso **energijos pastovumo** dėsnio. Jei įsivaizduosime bet-kokią kūnų sistėmą uždarytoje vietoje, tai jos viduj energija negalės nei padidėti, nei sumažėti. Šios sistėmos ribas galime kiek tinkami siaurinti ar plėsti, **sistėmos energijos ištekliųs vistiek liks pastovus.** Šią svarbią išvadą padarė R. Mayer'is (1842), Golding'as (1843) ir Helmholtz'as (1847).



15 pieš.

Energijos sąvokos pritaikinimas chemiškiesiems procesams: chemiškoji energija. Tik dabar esame pastebėję, kad įvairios energijos rūšys, kaip antai: šilima, šviesa, elektra, yra chemiškųjų reakcijų padariniai. Pav., spro-

gimas yra chemiškas procesas, kuriame išsiskiria šilima ir įkaitusios sprogimo dujos nudirba milžinišką darbą. Aplamai, kiekvienas chemiškasis procesas yra susijęs su šilimos išsiskyrimu ir darbo atlikimu. Šie dydžiai gali būti ir neigiami, tada chemiškajai sistėmai reikia teikti šilimos ir darbo iš lauko. Su tokios rūšies pavyzdžais susipažinome, nagrinėdami gyvsidabrio oksido skaidymą ir sidabro chlorido skilimą šviesoje. Kadangi energija pasireiškia šilimos ir darbo pavidalu, arba yra priimama į sistėmą, tai pagal energijos pastovumo dėsnį kitas energijos pavidalas turi padidėti ar sumažėti, o šis energijos pavidalas yra **vidinė, arba chemiškoji, sistėmos energija.** Vykstant chemiškam procesui, chemiškoji energija dažnai mažėja, ir jos vietoje gaunama šilima ir darbas, pav., angliui degant.

Praktiškasis matas vidaus energijos mažėjimui yra vadinamasis reakcijos šilimos kiekis (palygink 38 pusl.), kuris yra gaunamas chemiškuoju procesu ir gali būti sunaudojamas, pav., toji šilimos kiekio dalis, kuri pasireiškia elektros energijos pavidalu, vadinasi laisvoji **proceso energija.** Laisvosios energijos kiekis dažnai nedaug kuo tesiskiria nuo šilimos kiekio, tad šilimos kiekis tada gali būti apytikriu matu laisvajai energijai. Bet yra atsitikimų, kuriuose laisvosios energijos kiekis visai skiriasi nuo šilimos kiekio. Jeigu laisvosios energijos kiekis didesnis už šilimos kiekį, tai šis skirtumas sunaudojamas aplinkumos, kurioj chemiškasis procesas vyksta, ir aplinkumos temperatūra krinta. Atvirkščiai, jei šilimos kiekis yra didesnis už laisvosios energijos kiekį, tai, be laisvosios energijos, kuri gali būti, pav., gaunama kaipo elektra, turi aplinkumoj išsiskirti tam tikras energijos kiekis, kuris laisvai nepavirto darbu. Tiriant chemiškuosius procesus, labai svarbu tiksliai matuoti šilimos kiekis (palygink 37 pusl.) ir turėti matas laisvajai sistėmos energijai. Iš šių samprotavimų išvedame, jog **visuose chemiškuosiuose procesuose** chemiškoji sistėmos energija keičiasi; arba chemiškoji energija išnyksta, ir jos vietoj gaunami kiti energijos pavidalai, arba kitos energijos rūšys virsta chemiškąja sistėmos energija (palygink 2, 7 ir 9 pusl.).

Chemiškasis giminingumas. Atsimindami geležies sulfido gaminimą, kuris vyksta labai energingai, mes galime spėti, kad tarp smarkiai reaguojančių medžiagų

yra chemiškas gimininingumas. Šio gimininingumo matui nustatyti būtų, rodos, geriausia matuoti reakcijoj išsiskirianti šilima ir sakyti: juo didesnis yra šilimos kiekis — juo didesnis ir elementų gimininingumas. Bet tai ne visuomet atsako tikrenybei, ir ši taisyklė gali veikti tik atskirais atvejais. Greitumas, kuriuo vyksta chemiškasis procesas taip pat nėra tikslus chėmiško gimininingumo matas dėl to, kad tas reakcijos greitumas pareina nuo daugelio išorinių aplinkybių. Dabar gimininingumo matu yra vartojamos laisvosios energijos atmatos, kurios galima nustatyti, matuojant gaunamas elektromotorines jėgas, vykstant **chemiškai reakcijai** (žiūrėk XXXVII skyriaus). Iš tikrųjų, savaime vykstančių chemiškųjų procesų eilė galima sutvarkyti taip, kad jie atiduotų savo energiją, išreikštą elektros energija, kurios dydį lengvai galim išmatuoti.

Savaime ir priverčiamai vykstą chemiški procesai. Čia tenka prisiminti, kad geležies ir sieros jungimosi reakcija, jei tik ji buvo prasidėjusi, gamindama sieros geležį, vyksta iki galo be jokios pagalbos, t. y. savaime. Cinkas taip pat savaime tirpsta praskiestoje sieros rūgštyje, kolei viena tų dviejų viena į antrą reaguojančių medžiagų nėra visai suvartota. Priešingai — gyvsidabrio oksido skilimas vyksta priverčiamai. Pirmiau minėtuose procesuose gauname energiją; pastarajam procese turime sistėmingai suteikti energijos. Iš to dar neturime daryti išvados, jog **ekzotermiškos** reakcijos yra tokios reakcijos, kurioms vykstant išskiriama šilima, ir savaimingai vykstą procesai yra tolygios sąvokos; taip manydami, prieitume klaidingą išvadą, jog chemiškos atmainos visuomet savaime vyksta tik ta kryptimi, kurioj daugiausia šilimos išsiskiria. Bet tokia išvada prieštarautų patyrimui, nes yra ir **endotermiškų** reakcijų, t.y. tokių, kurios absorbuoja šilimą ir vis dėlto vyksta savaime. Pav., fosfonijumjodidas savaime skaidosi į fosforo vandenilį ir jodo vandenilį, sugerdamas šilimą. Atsakomu chemiško proceso matu čia yra tik darbo kiekis, kuris tik tada savaime vyksta, kada sugeba atlikti darbą.

Paprastosios ir sudėtinės medžiagos, elementai ir junginiai. Kiekvienu atveju chemiškas procesas, galįs vykti atiduodamas energiją ar ją absorbuodamas, gamina iš žinomųjų medžiagų naujas medžiagas su naujomis savybėmis. Kai fizikas

stengiasi kiekvienoj medžiagoj matyti paviršutinį savybių junginį, nežiūrėdamas įvairių medžiagų vidaus sudėties, chemikas rūpinasi kaip tik ištirti šią medžiagų vidaus sudėtį. Jis ne tik gamina iš paprasčiausių medžiagų, pavyzdžiui sieros ir geležies, sudėtinę sieros geležį, bet stengiasi priešingu būdu iš sudėtinių junginių gauti ko paprastesnių medžiagų. Šios medžiagos yra atskiros sudėtinių medžiagų dalys. Ši mintis buvo aiškiai išdėstytą pirmą kartą Lavoisier'o knygoj „Traite de Chimie" (1789). Jis savo tyrinėjimais įrodė, jog sudėtinė medžiaga galima skaidyti tik tarp tam tikrų ribų. Veltui buvo daromos pastangos per ištisus šimtmečius pagaminti auksą iš menkų medžiagų arba šviną paversti sidabru.

Paprasčiausias medžiagas, iš kurių susideda visos kitos medžiagos ir kurios visais eksperimentų patyrimais nėra labiau suskaidomos ir paverčiamos paprasčiausiomis kitos rūšies medžiagomis, Lavoisier'as pavadino **elementais.**

Naujausiais laikais labiau susipažinus su radijoaktingomis medžiagomis (palygink XLI sk.) ir sužinojus, kad tam tikri elementai skaidosi, gamindami, naujus elementus, galima manyti, kad daugelis mums seniai žinomų elementų yra labai lėtai vykstančiame kitimo procese, kurio negalima įrodyti tiktai dėl jo eigos lėtumo. Bet ir radijoaktingosios medžiagos yra elementai, kurie, kaip ir kiti, gali būti sudedamosios junginių dalys.

Taigi, iš elementų susidaro **junginiai. Kiekvienas elementas turi tam tikrą kiekį chemiškosios energijos.** Jungiant elementą su kitais elementais, susidaro junginiai, kurių chemiškoji energija visuomet skiriasi nuo atskirų elementų energijų sumos.

Visų žinomųjų elementų lentelė, kurių yra apie 90, paduota kitoj vietoj (XI skyrius); daug jų randama žemės rutuly, tik kai-kurių labai maži kiekiai. Apie 20 elementų sudaro daugiau, kaip 99% visos žemės plutos. Pagal F. W. Clarke'ą dažniausiai sutinkamų visoj žemėj elementų kiekių santykis yra toks:

Deguonis	— 49,98	Kalcis	— 3,51	Vandenilis	— 0,94
Silicis	— 25,30	Magnis	— 2,50	Titanas	— 0,30
Aliuminis	— 7,26	Natris	— 2,28	Anglis	— 0,21
Geležis	— 5,08	Kalis	— 2,23		— 99,59

Keletas pagrindinių sąvokų, kuriomis naudojasi chemikai, ir joms atsaką terminai. Chemikui labai svarbu mokėti aiškiai aprašyti jo pastebimi reiškiniai ir išvados, kurias jis daro, jais besiremdamas. Kai-kuriuos terminus ir sąvokas mes jau esame ir anksčiau sutikę.

K ū n u mes vadiname dalį kurios nors medžiagos; kūnų pavyzdžiais gali būti: gabalas sieros, tam tikras kiekis vandens, gabalas sieros geležies, granito arba sidabro nitrato tirpinys. Kūnas esti h e t e r o g e n i š k a s, kai jis susideda iš įvairių dalykų, pav., granito, geležies miltelių ir sieros mišinys; arba — h o m o g e n i š k a s, kai jis yra visose savo dalyse vienodas, kaip sieros gabalas ir sidabro nitrato tirpinys.

Kūnai: siera, sieros geležis, vanduo skiriasi nuo sidabro nitrato tirpinio tuo, kad jie turi tiktai vieną **fizišką komponentą** (sudėtinę dalį), o sidabro nitrato tirpinys susideda iš dviejų komponentų — sidabro nitrato ir vandens; jie galima fizišku būdu vienas nuo antro atskirti. Antra, pirmiau minėti trys kūnai skiriasi dar tuo, kad pirmasis yra paprastas kūnas, turįs tiktai vieną **chemišką sudedamąją dalį,** o du antruoju — sudėtiniai, turį po dvi chemiškas sudedamąsias dalis.

Jeigu viename kūne įmaišytas mažas kiekis kito kūno, tai jis yra **nešvarus** (negrynas). Valgomoji druska (natrio chloridas) dažnai turi tuo nešvarumu truputį magnio chlorido, kuris, būdamas higroskopiškas kūnas, lengvai sugeria drėgmę, ir tokiu būdu nešvari valgomoji druska ore sudrėksta. **„Chemiškai švariuose"** kūnuose nešvarumų kiekis yra toks mažas, kad jie nekliudo ir labai tikslius darbus su tais kūnais atlikti. Absoliutiškai švarių kūnų nėra. Mes paprastai kalbame apie „švarias" druskos ir sieros rūgštis, nors jos abi turi vandens. Šiuo atveju vanduo nėra laikomas nešvarumu. Vadinamosiose „techniškosiose" rūgštyse nešvarumais eina maži kiekiai kitokių medžiagų.

Mes atskiriame vieną sieros gabalą nuo kito sulig jo svoriu, išoriniu pavidalu arba tūriu. Tai yra bendros medžiagos savybės, kuriomis naudojasi chemijoj kūno kiekiui nustatyti.

Laboratorinė siera yra smulkių miltelių, netaisyklingai apribotų gabaliukų arba krištolų pavidalo. Nepaisant išorinio jų skirtumo, visi šie kūnai turi visą eilę bendrų ypatingų savybių, kurios priklauso sierai, kaipo medžiagai. Tokios ypatingos medžiagos savybės yra spalva, kvapas, krištolo pavidalas, kie-

tumas, lydymosi taškas, tirpimas įvairiuose tirpikliuose, virimo taškas, lyginamasis svoris, lyginamoji šilima, elektros laidumas ir t.t. Pav., siera yra geltona, turi silpną kvapą, krištolėja rombiškąja sistėma, kietumą turi 2,5, lydosi 114°Ct., netirpsta vandenyje, o tirpsta sieros anglyje (anglies sulfide), verda 445° t., lyginamąjį svorį turi 2, lyginamąją šilimą — 0,17 ir elektrą praleidžia labai menkai (elektrai nelabai laidi).

Ypatingų medžiagos savybių pastovumo dėsnis chemijai turi pagrindinę reikšmę.

Kiekvienas kūnas turi dar eilę kitų savybių — temperatūrą, spaudimą, elektros kraują, bet, kadangi tos kūno savybės įvairiose sąlygose dažnai keičiasi ir nėra pastovios, tai jos, aplamai imant, medžiagos neapibūdina.

Chemiški darbo metodai. Aprąšydami sieros ir geležies bandymą (4 pusl.) mes jau susipažinome su panaudojimu **ypatingų būdų** medžiagų savybėms atskirti ir pažinti.

Tirpimas įvairiuose tirpikliuose ir virimo taškas yra tos savybės, kuriomis daugiausia naudojasi mišiniui suskirstyti į jojo komponentus; kitas savybes naudoja jau atskirtai sudedamajai mišinio daliai (komponentui) pažinti.

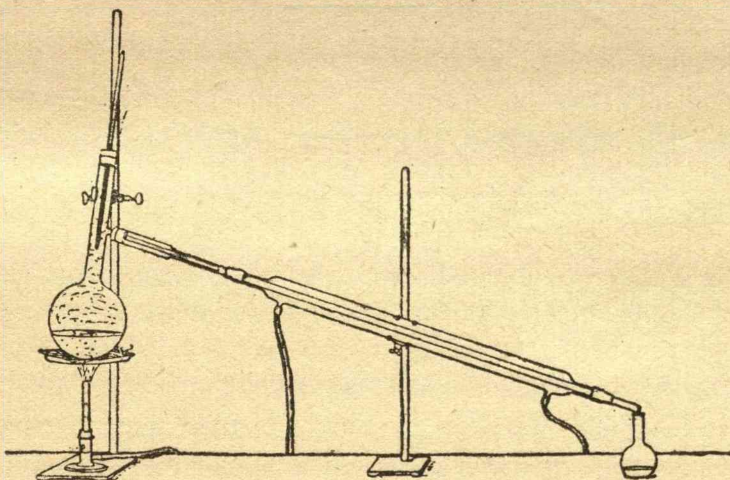
Komponentai būtinai atskirtini, nes mišinyje mažai savybių tegalima lengvai pažinti. Pav., žinomam mums sieros ir geležies bandyme mes pirmiau atskyrėm sierą, ištirpinę ją anglio sulfide, ir paskui, išgarinę tirpiklį, nustatėme tai, kas pasiliko, iš spalvos ir pavidalo. Likusioji neištirpusi geležis buvo pažinta ant išvaizdos ir iš magnetinių savybių. Kaip pasinaudoti antrąja savybe, t.y. virimo tašku, mišiniui suskirstyti į jojo komponentus, taip pat nurodo tas pats bandymas; sierai atskirti nuo tirpiklio reikia anglio sulfidas išgarinti.

Sieros anglis verda 46°t. ir jau paprastąja temperatūra turi didelį garų spaudimą, todėl jis greitai išgaruoja. Siera verda tiktai 445° ir, esant tokioms sąlygoms, nėra laki, tad ir lieka.

Garindami tirpiklį, leidžiame garams laisvai išsiskirti, nes mums svarbu gauti tiktai ištirpintasis kūnas. Bet, norėdami ir tirpiklį ištirti, turime jį kondensuoti (sutirštinti).

Šis darbo metodas vadinamas **destiliacija** (16 pieš.). Leidžiame per šaldytuvą srovę šalto vandens, kuris, turėdamas aukštą lyginamąją šilimą, garus greitai atšaldo ir kondensuoja.

Šiais darbo metodais galime naudotis ir kitiems panašiems uždaviniams atlikti. Pav., parakas yra glaudus sieros, malkų anglio ir salietros (kalio nitrato) mišinys. Paraką galime lengvai skirti į šias tris sudedamąsias dalis, kol tarp jų dar nėr įvykusi jokia chemiška reakcija. Jei mišiny įvyko dalinis pasikeitimas, tai jame rasime dar kūną su naujomis savybėmis, o jei pasikeitimas yra visiškas, tai jokio pagrindinių medžiagų panašumo nebeatrasime. Vadinas, pirmiau atskirai ištirtina ypatingos kiekvienos sudedamosios dalies savybės, kad sulig jomis galėtume surasti būdą joms ir mišinyje pažinti.



16 pieš.

Tam tikslui reikia pabrėžti tokios taisyklės:

1. Dviejų kūnų sutapimas dviem ar trimis ypatingomis savybėmis bendrai nustato, kad jie tolygūs.

2. Prieš nustatant tolygumą, reikia paprastai atskirti sudedamosios mišinio dalys.

3. Jeigu norime pagaminti tam tikrą žinomos sudėties junginį, tai turime imamąsias medžiagas taip parinkti, kad būtų lengva atskirti susidariusieji pašaliniai produktai nuo gautojo junginio.

4. Kad darbas būtų sėkmingas, chemikas turi gerai žinoti ypatingąsias fiziškas kūnų savybes.

5. Mūsų darbo metodai tyčia tiek apriboti, kad jie įgalina atskirti tiktai fiziškus mišinius, o ne chemiškus junginius: pirmiau reikia gauti atskirai fiziškas individas; jeigu pasirodys, kad jis savo savybėmis skiriasi nuo visų žinomųjų medžiagų, tai tik tada jis galima bus skirti į sudedamąsias jo dalis ištirti, iš kurių medžiagų jis susideda ir kuriais svorių santykiais.

III SKYRIUS.

3 įvadas.

Pastovių ir kartotinių santykių dėsnis. Chemiškuosiuose junginiuose elementų kiekių tarpusavio santykis nėra atsitiktinis, bet laikosi **kiekvienam chemiškam junginiui atsakančio pagrindinio dėsnio, būtent: sudedamųjų dalių svorių santykis visuomet pastovus.** Ši taisyklė vadinasi **pastoviųjų santykių dėsnis.** Šis dėsnis 19-tojo amžiaus pradžioje Proust'o buvo aiškiai paskelbtas, bet Bertohllet'as laikėsi priešingos jam nuomonės, būtent, kad elementarinių sudedamųjų dalių santykiai keičiasi. Galutinai tas dėsnis buvo įrodytas tik Stas'o (1860 — 1865), pagarsėjusio savo darbais.

Labai dažnai atsitinka, kad du elementu sudaro ne tik vieną, bet ir du arba keletą chemiškų junginių, iš kurių kiekvienas turi visai apibrėžtą sudėtį, nes kiekvienam junginiui tinka pastovių santykių dėsnis.

Gamtoje yra gražus geltonos spalvos mineralas piritas. Tas mineralas susideda iš sieros ir geležies, bet jis vis dėlto skiriasi nuo mūsų pagamintos sieros geležies. Nuošimtinė abiejų junginių sudėtis yra tokia:

	Sieros geležis	Piritas
Geležis . . .	63,59	46,62
Siera	36,41	53,38

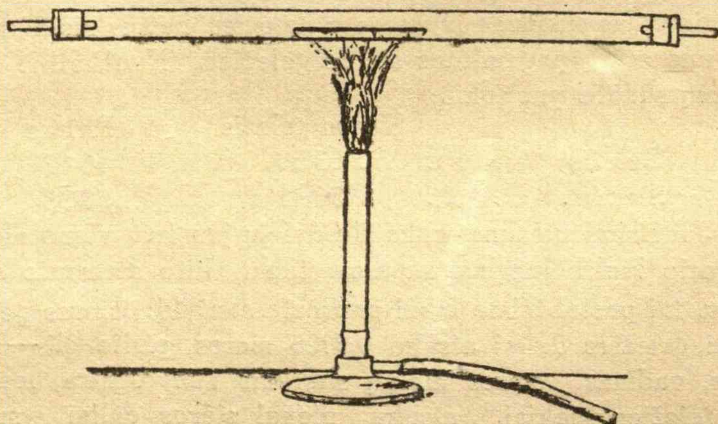
Jei išskaičiuosime, koks šių dviejų junginių vieno elemento svorio kiekis jungiasi su tam tikru kito elemento svorio kiekiu, tai pastebėsime labai paprastą santykį: sieros geležyje vienai geležies daliai atsako 0,5725 sieros, pirite gi — 1,145 sieros, vadinas, sieros kiekių santykis 1:2. Antra, matome, kad geležies kiekiai, atsaką vienai sieros daliai, sutinka kaip 2:1.

Siera sudega ore, gamindama erzinančio kvapo dujas, kurios yra sieros deguonies junginys. Be to, žinome dar viena sieros junginį su deguonimi—baltos krištolinės masės pavidalo. Pirmam junginy sieros santykis su deguonimi yra beveik 1:1, antrame — 1:1,5, arba 2:3. Šie pavyzdžiai pagrįsti Dalton'o paskelbtu **kartotinių santykių dėsniu.** Jis šiaip išreiškiamas:

jei du elementu sudaro du ar keletą junginių, tai vieno **šių dviejų elementų kiekiai, sujungti su antrojo elemento kiekiais, sutinka vienas su antruoju kaip paprasti sveiki nedideli skaičiai.**

Pastovių svorių santykių nustatymas bandymais. Aprašinėti tikslūs metodai, kuriais galima chemijos klausimai gvildenti bandymais, yra analizinės chemijos uždavinys; čia paminėsime tik keletą pavyzdžių pagrindiniams principams. — Pašildžius mėgintuvėlyje atsvertą geležies kiekį su sieros pertekliumi, geležis virs sieros geležimi; likusioji siera galima pašalinti sieros anglimi. Sieros geležies ir paimtosios geležies svorių skirtumas nurodo, koks sieros kiekis susijungė su atsvertuoju geležies kiekiu.

Norint nustatyti deguonies svorio kiekį metalo okside, pav., vario okside, galima taip pasielgti (17 pieš.): atsvėręs parceleninėj lėkštelėj nedidelį vario miltelių kiekį ir įdėjęs jį į stiklo vamzdį, leiskime pro varį deguonies srovę. Šildant vamzdį toje vietoje, kur yra lėkštelė, tam tikras vario kiekis susijungs su tam tikru deguonies kiekiu; deguonies dujų pertek-



17 pieš.

lius praeis pro vamzdį nesikeisdamas. Iš vario ir vario oksido svorių gausime tokius davinius skaičiavimui, pav.:

Tuščios lėkštelės svoris . . .	3,428 gr.
Lėkštelės svoris drauge su variu . .	4,278 „
Skirtumas = vario svoriui . . .	0,850 gr.
Svoris po oksidacijos	4,488 „
Svoris prieš oksidaciją	4,278 „
Skirtumas = deguonies svoriui . .	0,210 gr.

Taigi vario santykis su deguonim junginyje yra 85:21.

Iš to galima paprastu būdu išskaičiuoti vario oksido sudėtis:

Varis . . $(85+21):85=100:x$ $x=80,2$
Deguonis $(85+21):21=100:x$ $x=19,8$.

Paėmę vidutinį aritmetinį skaičių visos eilės dar rūpestingiau padarytų bandymų, prisiartinsime prie tikrųjų davinių (79,9 ir 20,1).

Darant bandymą su gyvsidabriu, galima atvirkščiai pasielgti: oksidas skaidyti ir iš gyvsidabrio ir paimto oksido svorio skirtumo surasti deguonies svoris.

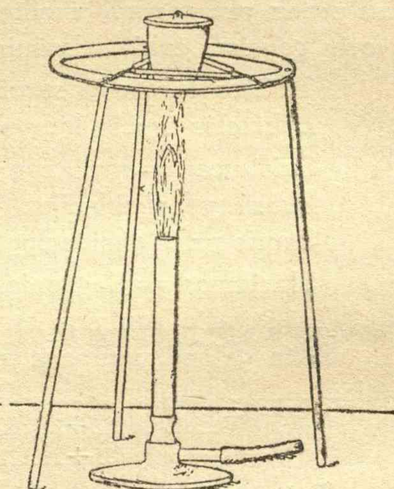
Gabalas magnio juostelės ore sudega skaisčiai balta šviesa į magnio oksidą. Uždengtame parceleniniame tigely (18 pieš.) šis metalas dega lėtai. Žinodami magnio juostelės svorį, ir nustatę svorio padidėjimą sudegus, galime išskaičiuoti sudedamųjų dalių svorių santykį.

Žemiau esančioje lentelėje duodami šių ir panašių paprastų, bet tiksliausių, bandymų rezultatai.

(1) Vario oksidas:		(4) Vario sulfidas:		(7) Vario chloridas:	
Varis . . .	79,89	Varis . . .	66,47	Varis . . .	47,26
Deguonis . .	20,11	Siera. . . .	33,53	Chloras . . .	52,74
(2) Gyvsid. oksid.:		(5) Gyvsid. sulfid.:		(8) Gyvsid. chlorid.:	
Gyvsidabris .	92,61	Gyvsidabris .	86,20	Gyvsidabris .	73.88
Deguonis . .	7,39	Siera . . .	13,80	Chloras . . .	26,12
(3) Vanduo:		(6) Sieros vandenil.:		(9) Chloro vandenil.:	
Vandenilis . .	11,19	Vandenilis . .	5,91	Vandenilis . .	2,76
Deguonis . .	88,81	Siera. . . .	94,09	Chloras . . .	97,24

Jungimosi svorių dėsnis: ekvivalentiniai svoriai. Iš aukščiau patiektų ištisos junginių eilės nuošimčių dar nematome paprasto tų skaičių santykio. Bet šį santykį lengvai surasime, priėmę elementui kokį nors skaičių savitu jo vienetu.

Priežastys, dėl kurių imamuoju elementu pasirinksime deguonį, paaiškės paskiau. Labiausiai žinomas deguonies junginys yra vanduo, kuris susideda iš deguonies ir vandenilio nuošimtiniu santykiu 88,81 : 11,19; priimant deguonį = 1, tai vandenilis bus = 0,126. Jei deguonis = 8, tai vandenilis = 1,008.



18 pieš.

Kadangi nežinomas nė vienas elementas, kuris turėtų junginiuose mažesnį reliatyvinį svorį už vandenilį, tai priimdami pagrindu aštuonias deguonies svorio dalis, gausime visiems kitiems elementams skaičius, didesnius už 1. Ši sistėma remiasi bendru, tikslumu pagrįstu, susitarimu.

Kadangi deguonies santykis su variu=20,1:79,9, tai 8-ios deguonies dalys jungiasi su 31,78 vario dalim; sulig (2) pavyzdžiu 8 deguonies dalys jungiasi su 100,3 gyvsidabrio dalimis. Ir sulig (4) — 31,78 vario dalys jungiasi su 16,03 sieros dalimis arba sulig (7) su 35,46 chloro dalimis. Taigi mes šiems elementams gauname tokius skaičius:

Deguonis	Vandenilis	Varis	Gyvsidabris	Siera	Chloras
8	1.008	31,78	100,3	16,03	35,46

Kiekvienas šių skaičių yra tas elemento svorio kiekis, kuris visas jungiasi su nurodytaisiais kitų elementų svorio kiekiais; todėl juos vadiname **jungimosi svoriais.**

Iš aukščiau duotos lentelės galime išskaičiuoti ir surasti ir kitus skaič., pav., iš (5), kad (13,81:86,18=16,03:x; x=100,3) 16,03 sioros dalys jungiasi su 100,3 gyvsidabrio dalimis. Šis gyvsidabrio skaičius yra toks pat, koks buvo gautas bandymu iš oksido. Jis yra rezultatas, lengvai galįs būti išvestas matematišku būdu, pasiremiant paprastųjų santykių dėsniu. Dėl tų pačių priežasčių sulig (1) ir (4) lentelės pavyzdžiais randame, jog 8-ios deguonies dalys turėtų jungtis su 16,03 sieros dalimis; bet iš 20 puslapio žinome,kad su16,03 sieros dalimis jungiasi vienu atveju 2×8 (du kartu po 8-nias) deguonies dalis, kitu 3×8 deguonies

dalis. Siera ir chloras jungiasi tokiais santykiais: 16,03:2×35,45 ir 2×16,03:35,45. Varis ir siera sudaro dar kitą junginį, vario sulfidą, santykiu: 16,03 sieros: 2×31,8 vario dalis. Šie **junginiai** yra kartotinių santykių dėsnio pavyzdžiai.

Tikslus visų žinomųjų elementų junginių tyrimas rodo, kad **kiekvieno junginio sudėtis gali būti išreikšta jungimos svoriais arba paprastais sveikais kartotiniais jų skaičiais.** Ši taisyklė yra teisinga visais atsitikimais, nežiūrint į tai, koks elementas yra išrenkamas pagrindiniu; be to, nepareina nuo elementų eilės.

Daugumo elementų jungimosi svoriams tiksliai nustatyti svarbiausi yra deguonies junginiai. Dėl to ir pasirinkome deguonį, o ne vandenilį pagrindu visai skaičių eilei. Bet, kadangi priimame deguonies jungimosi svorį=8, tai vandenilio elemento, turinčio mažiausįjį jungimosi svorį, jungimosi svoris yra arti vieneto.

Taigi **jungimosi svorių dėsnis** galima taip formuluoti: **visuose chemiškuosiuose junginiuose elementų svorių santykiai gali būti išreikšti paprastais, sveikais kartotiniais, apibrėžtais skaičiais; šie skaičiai vadinami elementų jungimosi svoriais.**

Ši taisyklė chemiką įgalina peržvelgti įvairių chemiškųjų junginių sudėtį ir **žymiai palengvina darbą.** Jungimosi **svorio skaičius yra elemento svorio vienetas junginiuose;** tokiu būdu reikia tiktai prisiminti kiekvienam junginiui, dažniausiai maži, sveiki daugikliai, kuriais turi būti dauginami jungimosi svoriai, ir sužinosime kiekvieno junginio sudėtį. Chemija yra vienintelis mokslas, kuris ne kiekvienu atveju taiko vieną bendrą fiziškojo svorio vienetą, kuris yra visoms medžiagoms vienodas. Grynai fiziškiems darbams dirbti chemikas dažnai naudojasi fiziškais vienetais, bet kiekybinės chemijos pagrindą sudaro elementų jungimosi svoriai.

Į elementų jungimosi svorius galima ir kitaip žiūrėti. Buvo nustatyta, jog ir 16,03 sieros dalys ir 8 deguonies dalys sudaro junginį su lygiais vario kiekiais (31,8 dalim); vadinas, 16,03 sieros dalys yra ekvivalentinės 8-ioms deguonies dalims, tad jos jungiasi su tuo pačiu trečiojo elemento kiekiu, būtent su 31,8 vario dalimis. Taigi, mūsų anksčiau jungimosi svoriais pavadinti dydžiai yra lygūs ekvivalentiniams svoriams. Ir jungimosi svoriai, ir ekvivalentiniai svoriai yra reiškiami, priėmus deguonį=8. Aplamai, **ekvivalentiniais svoriais vadiname tuos ele-**

mentų kiekius, kurie sudaro junginį su 8-mis deguonies arba 1,008 vandenilio dalimis arba pavaduoja 8 deguonies dalis.

Atominiai svoriai. Chemikui praktiškai daugiau tenka naudotis atominiais, negu jungimosi, svoriais. Žemiau nurodytoj lentelėj duodami ekvivalentiniai ir atominiai svoriai ištisos eilės elementų, kurie iš dalies jau buvo minėti:

Elementas	Ekvivalentiniai (jungimosi) svoriai	Atominiai svoriai	Elementas	Ekvivalentiniai (jungimosi) svoriai	Atominiai svoriai
Deguonis	8	16	Geležis.	27,92	55,84
Varis	31,78	63,57	Magnis.	12,16	24,32
Siera	16,03	32,06	Anglis	3,00	12,00
Gyvsidabris . . .	100,3	200,6	Aliuminis	9,03	27,1
Chloras.	35,46	35,46	Natris	23,00	23,00
Vandenilis	1,008	1,008	Bromas	79,92	79,92

Kaip matome iš lentelės, atominiai svoriai dažnai yra ekvivalentinių svorių kartotiniai. Čia dėl patogumo įvedama jau atominių svorių sąvoka, kad galėtume pasinaudoti chemiškomis formulomis, nors teoriškai su ja susipažinsime paskėliau.

Atominiai svoriai turi visas savybes, kuriomis pasižymi ir ekvivalentiniai svoriai. Atominis svoris yra svorio vienetas, kuriuo išreiškiami kiekvieno elemento svorio santykiai junginiuose, kuriuos tie elementai sudaro. Atsakomi sveikieji daugikliai, žinoma, dabar skirsis nuo tų daugiklių, kuriais naudojamės, išreikšdami to pačio elemento sudėtį ekvivalentiniais svoriais. Bet, kiekvienu atveju daugikliai yra sveiki skaičiai, ir junginiuose skaičių santykiai nesikeičia.

Chemiški simboliai, formulos ir lygtys. Kad chemišką procesą galėtume aiškiai ir trumpai užrašyti, vartojame atominiams svoriams reikšti tam tikrus, **Bercelijaus** įvestus, simbolius (ženklus). Bercelijus pirmas tiksliai nustatė ir ekvivalentinius svorius. Chemijoje vartojami **simboliai** yra sustatyti atominių svorių lentelėje (XII skyrius); pav., simbolis Ag (argentum) reiškia vieną atominį sidabro svorį (107,88 dalis), O (oxigenium) — vieną atominį deguonies svorį (16 dalių). Žodžiai šiems simboliams daugiausia paimti iš lotynų kalbos. Pav., atominis vario svoris išreiškiamas simboliu Cu (cuprum), geležies

— Fe (ferrum). Junginio sudėčiai išreikšti rašome vieną šalia kito junginį sudarančių elementų simbolius ir mažais skaitmenimis nurodome atskirų elementų atominių svorių skaičių. Pav., natrio chlorido formula rašoma NaCl, sidabro nitrato—$AgNO_3$.Šių trumpų simbolių reikšmė yra itin svarbi, nes jais galima trumpai reikšti ir chemiškieji procesai, vadinamųjų „lygčių" pavidalu. Pav., reakcija, vykstanti su sidarbo nitratu ir natrio chloridu, išreiškiama taip:



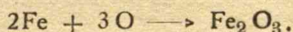
$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3.$$

Kiekvieno junginio formula išreiškia tam tikrą svorio kiekį, ir rodyklė nurodo chemiškojo proceso kryptį. Chemiškosios lygtys — nėra algebros lygtys, nes viena jų pusė yra visai skirtinga nuo antrosios; jų yra tik ta prasmė, kad masių suma yra lygi abiejose lygties pusėse, dešinėj ir kairėj. (Masės pastovumas).

Chemiškoms lygtims sudaryti reikia žinoti kiekybinė susidarančiojo ir irstančiojo junginio sudėtis, t.y. **jų formulos.** Formulai sudaryti turime: 1) nustatyti bandymų junginį sudarančių elementų svorio santykį ir 2) žinoti atominius šių elementų svorius.

Sakysime, reikia sudaryti rūdijimo proceso formula. Bandymas rodo, jog iš 2 gr. geležies gaunama apie 2,86 gr. rūdies. Taigi, geležies ir deguonies svorio santykis yra $\frac{2}{0,86}$. Formuloje šis santykis turis būti išreikštas sveikais kartotiniais atominių svorių skaičiais. Dėl to dalijame kiekvieną šio santykio narį į atsakomą atominį svorį; tokiu būdu gauname tuos daugiklius, kuriais reikia padauginti atominiai svoriai, norint gauti 2 ir 0,86. Atominiai svoriai geležiai yra 55,84, deguoniui — 16, tad (kadangi $\frac{2}{55,84} = 0,0358$ ir $\frac{0,86}{16} = 0,0537$) jų santykis $\frac{2}{0,86}$ įgaus vaizdą $\frac{55,84 \times 0,0358}{16,0 \times 0,0537}$. Tačiau, dalmuo 0,0537 : 0,0537 lygus 0,65 $= \frac{2}{3}$; todėl, taip galime rašyti pirmąjį santykį $\frac{55,84 \times 2}{16,0 \times 3}$ arba $\frac{Fe \times 2}{O \times 3}$, vadinas, geležies oksido formula yra Fe_2O_3.

Šio proceso chemiškų lygčių sudarymas bus dar paprastesnis, jei prisiminsime: norint sudaryti Fe_2O_3, reikia imti 2 Fe ir 3O:



$$2Fe + 3O \longrightarrow Fe_2O_3.$$

Sudarydami chemiškas lygtis, turime praktiškai pirmiau parašyti kairėj lygčių pusėj visų paimtųjų medžiagų formulas, o dešinėj — visų gautųjų medžiagų formulas.

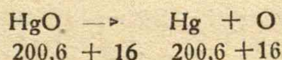
Kad lygtys būtų teisingos, reikia paskiau išskaičiuoti kiekvienam elementui atsakąs koeficijentas ir jis parašyti prie elemento simbolio (mūsų pavyzdyje $2Fe + 3O \rightarrow Fe_2O_3$).

Jeigu junginys susideda daugiau negu iš dviejų elementų, tai koeficijento išskaičiavimas principe lieka tas pats. Bandymas rodo, jog natrio salietra turi 27,09% natrio, 16,50% azoto ir 56,41% deguonies. Chemiškoji natrio salietros formula gaunama, išreiškiant elementų nuošimčius atominių svorių ir tam tikro daugiklio sandauga.

	%	Atom. sv.	Daugikl.	Simboliai	: 1.175
Natris	27,09 =	23,05 ×	1,175	arba Na × 1,175	Na × 1
Azotas	16,50 =	14,04 ×	1,175	arba N × 1,175	N × 1
Deguonis	56,41 =	16,00 ×	3,526	arba O × 3,526	O × 3

Chemiški skaičiavimai. Praktiškoji chemiškųjų lygčių reikšmė dar labiau paaiškės, kai prisiminsime, kad jomis galime išskaičiuoti, koks produkto kiekis gaunamas, reakcijai vykstant, iš tam tikro paimtųjų medžiagų kiekio, arba, kiek turime paimti reakcijai medžiagos, kad gautume tam tikrą produkto kiekį.

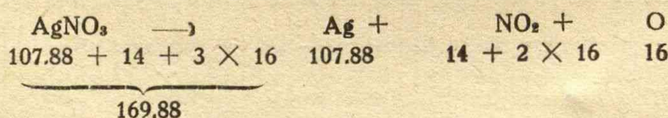
Sakysime, norime sužinoti, kiek gramų deguonies galėsime gauti iš 120 gr. gyvsidabrio oksido. Gyvsidabrio oksido skilimas vyksta tokiomis lygtimis:



$$HgO \rightarrow Hg + O$$
$$200{,}6 + 16 \quad 200{,}6 + 16$$

Taigi, gauname tokią proporciją: 216,6:16=120: x; čia x galime lengvai išskaičiuoti.

Painėlesnis yra toks pavyzdys: kiek gr. sidabro gautume, smarkiai pašildę 5 gr. sidabro nitrato, skylant sidabro nitratui į Ag, NO_2 ir O.

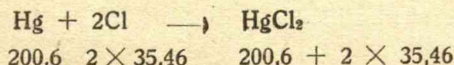


$$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + O$$
$$\underbrace{107.88 + 14 + 3 \times 16}_{169{,}88} \quad 107.88 \quad 14 + 2 \times 16 \quad 16$$

Iš 169,88 gr. Ag NO_3 gautume 107,88 gr. Ag; taigi iš 5 gr. sulig proporcija:

169,88 : 107,88 = 5 : x.

Trečiuoju pavyzdžiu išskaičiuosime chloro kiekį, kuris jungiasi su 10 gr. gyvsidabrio, gamindamas gyvsidabrio chloridą:



$$Hg + 2Cl \rightarrow HgCl_2$$
$$200{,}6 \quad 2 \times 35{,}46 \quad 200{,}6 + 2 \times 35{,}46$$

Čia klausimas išsprendžiamas irgi paprastąja proporcija 70,92:200,6 = x:10.

Šiems išskaičiavimams daryti nevisuomet reikalingi visi lygčių daviniai, tačiau pirmiausia reikia visados sudaryti ištiso proceso lygtys, o tik paskiau daryti apskaičiavimai.

Pratimai.

1. Kiek sieros yra 100-te gr. pirito?
2. Kiek gramų geležies gali paversti rūdimi 10 gr. deguonies?
3. Sudaryti junginių formulos tokios nuošimtinės sudėties:

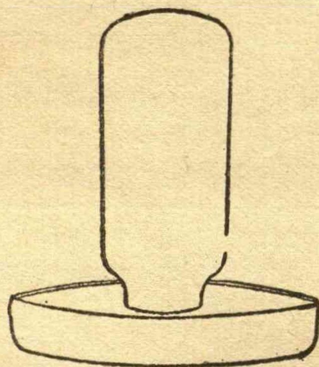
I		II		III	
Magnis	25,54	Natris	32,38	Kalis	26,58
Chloras	74,46	Siera	22,57	Chromas	35,35
		Deguonis	45,05	Deguonis	38,07

4. Kokia yra sudėtis nuošimčiais šių junginių: Mn_3O_4, KBr, $FeSO_4$?

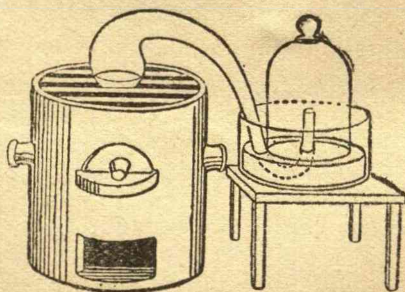
IV SKYRIUS.

Deguonis.

Istorija ir įvadas. Surasta, kad svorio atžvilgiu beveik ketvirtadalį atmosferos oro užima laisvas deguonis. Vandenyje yra irgi arti 89% deguonies. Daugelis svarbesnių sudedamųjų žemės plutos dalių, kaip antai smėlys ir kalkės, susideda beveik iš 50% deguonies. Sistėmingą chemijos mokslą pradedame studijuoti nuo deguonies ne tik dėl to, kad jo gamtoje daugiau negu kitų elementų, bet ir dėl to, kad jis beveik su visais kitais elementais sudaro daug svarbių junginių. Deguonis (kaipo elementas) neseniai tėra žinomas; tiktai 1774 metais Priestley'ui, kaitinant „Mercurius calcinatus per se" (gyvsidabrio oksidą), pavyko gauti deguonies. Kodėl taip paplitęs gamtoje elementas buvo, palyginti, vėlai surastas? Tai aiškinama tuo, jog dujų negalima taip lengvai izoliuoti ir išskirti, kaip kietų ar skystų kūnų[1]. Priestley'us pastebėjo, kad



19 pieš.



20 pieš.

[1] Dujoms nagrinėti Priestley'us vartojo indus (19 pieš.), kurie gyvsidabrio vonioj buvo apvožti.

deguonis itin gerai palaiko degimą ir dalyvauja kvėpavime. Tačiau Priestley'us tuomet nesuprato, kad oras yra mišinys, ir, kad jam pavyko gauti tik viena sudedamoji oro dalis, todėl jis deguonį ir pavadino „geru oru". Tuo pat laiku Švedijoje Šeele'is gavo tas pačias dujas iš salietros, gyvsidabrio oksido ir kitų medžiagų, bet savo darbų rezultatus paskelbė tik 1777 m. Lavoisier'as, girdėjęs apie Priestley'aus bandymus, surado, kad Priestley'aus „geras oras" yra tiktai sudėtinė paprastojo oro dalis, kuri, jungdamos su metalais, duoda rūdis.

Jis tai labai gerai įrodė tokiu bandymu (20 pieš.). Retortoje buvo įdėta gyvsidabrio. Retortos kaklo galas buvo pakištas po stikliniu gaubtuvu su žinomu oro tūriu; kad oras nepasišalintų, gaubtuvas buvo ant gyvsidabrio apvožtas. Retortoje gyvsidabrį kaitinant, jo paviršiuje pasidarė raudonas gyvsidabrio oksidas, o gaubtuve oro tūris sumažėjo. Dvylikos dienų laikotarpyje tai visa daugiau nebepakito. Patikrinus pasirodė, kad oro tūris sumažėjo $^1/_5$; likusios gaubtuvo dujos nepalaiko nei degimo, nei kvėpavimo. Todėl Lavoisier'as jas pavadino „azote" (Gr. ἀ —ne ir ζωή — gyvenimas). Jei gautą retortoje gyvsidabrio oksidą smarkiau pakaitintum, tai iš jo išsiskirtų toks pat dujų tūris, kurio oras po gaubtuvu buvo sumažėjęs, ir tos dujos suteiktų tas pačias ypatybes, kurių oras buvo nustojęs. Lavoisier'as šį naują elementą pavadino **oxigenium** (Gr. ὀξύς, — rūgštis, γεννᾶν — gimdyti) dėl to, kad jis, jungdamasis su daugeliu elementų, duoda medžiagas, kurios, vandenyje ištirpusios, turi rūgštų skonį. Kavendish'as betgi įrodė, kad yra ir kitų rūgštaus skonio medžiagų, kurios deguonies neturi, tad ir žodis „oxgenium"[1] šia prasme nustoja reikšmės.

Elementų gavimas. Elementai galima gauti dviem būdais. Jei elementas gamtoje palaidas, kaip siera ir auksas, tai reikia jis tik nuo nešvarumų atpalaiduoti. Antras būdas — tai gamtos ir dirbtinių elementų junginių skaidymas. Junginiai galima skaidyti arba energija (paprastai šilima ar elektra, palyg. Priestleg'aus band. 5 pusl.) arba veikiant junginį kita medžiaga, kuri, chemiškai reaguodama, atpalaiduoja iš junginio elementą.

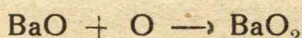
---

[1] Lietuviškai „oxigenium" vadiname deguonimi, nes jis palaiko degimą. Vertėjai.

Deguonies gavimas. 1. Deguonis galima išskirti iš kitų dujų, su kuriomis jis yra sumišęs atmosferoje, skystinant orą (žiūr. skysto oro). Azotas, kurio virimo taškas yra žemesnis, negu deguonies, išgarinamas, o deguonis lieka. Tas procesas yra grynai fiziškas. Prekybai vartojamas deguonis yra suslėgtas 100 — 150 atmosferų, parduodamas plieninėse bombose.

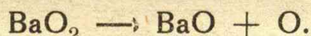
2. Yra daug junginių, kurie, šildomi Bunzeno žibele (lempute) arba anglių liepsna, išskiria savo deguonį. Mineralas pirolizitas (MnO_2 — mangano dijoksidas) gali būti pavyzdžiu: jį pašildžius, visuomet lieka substancija (Mn_3O_4), kuri yra tolygi mineralui hausmanitui. Iš dirbtinių šaltinių deguoniui gauti tenka pažymėti šie: gyvsidabrio oksidas (palygink 29 pusl.), turįs istorinę vertę; bario peroksidas, turįs technikos deguoniui gauti reikšmės (Brin'o būdas), ir kalio chloratas, kuris pirma buvo vartojamas patogiausia medžiaga laboratorijoje deguoniui gaminti.

Deguonies gaminimas iš bario oksido Brin'o būdu. Bario oksidas turi daug panašumo į degtas kalkes CaO; bet jis vis dėlto pobūdingai skiriasi nuo kalkių tuo, kad, kaitinamas oro srovėje maždaug iki 500°, godžiai pritraukia deguonį, gamindamas bario dijoksidą. Keliant temperatūrą dar aukščiau (800°), vėl gaunamas bario oksidas ir atsipalaiduoja deguonis. Bario oksidas susideda iš vieno chemiško svorio vieneto bario ir vieno — deguonies; jis gali prijungti ir antrą deguonies svorio vienetą. Taigi, pirmosios proceso dalies lygtys yra tokios:



$$BaO + O \longrightarrow BaO_2$$

Sekąs po bario dijoksido skilimas į bario oksidą ir deguonį išreiškiamas tomis pačiomis lygtimis, jei jos skaitomos atvirkščiai:



$$BaO_2 \longrightarrow BaO + O.$$

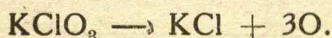
Pastaba. Šitokios apverčiamos reakcijos paprastai rašomos tiktai vieneriomis lygtimis: $BaO + O \rightleftarrows BaO_2$.

Šis metodas yra svarbus pramonei, nes tuo pačiu bario oksidu galima daug kartų naudotis. Taigi matome, kad šis būdas įgalina mus deguonies gauti iš oro.

Praktiškai šis metodas taikomas patobulinta, dar patogesne forma. Slėgiant gryną orą inde, kuriame yra bario oksidas, 700° temperatūroj, esančioj tarp bario dijoksido gaminimosi ir

jo skilimo temperatūrų, deguonis bus absorbuojamas[1]. Azotas išeina per spragą aparato vamzdžio gale. Susijungus deguoniui su bario oksidu, veikiama siurbliu priešinga kryptimi, ir, susidarius inde tam tikrai tuštumai, surištasis deguonis išsiskiria; čia temperatūra visą laiką neturi būti keičiama. Tokiu būdu sutaupoma kuro, ir procesas vyksta be pertraukos. Šiuo metodu gaunama 96% deguonies.

Kalio chloratas. (Bertolet'o druska) yra balta, krištolinė substancija, kurios yra vartojami dideli kiekiai degtukams ir „Feuerwerk'ams" (dailiosioms ugnims) gaminti. Pašildžius kalio chloratą mėgintuvėlyje, išsiskiria deguonis, ir tikslesnis tyrimas rodo, kad iš šios druskos galima išskirti visas jos deguonis. Pašildžius lieka balta substancija, kalio chloridas, kuris yra tolygus gamtoje esančiam mineralui silvinui. Jo sudėtis atsako formulai KCl. Iš to galima spręsti, jog pirmutinės substancijos sudėtis išreiškiama formula $KClO_x$, kur x yra atominių deguonies svorių skaičius; tyrimas ir išskaičiavimas rodo, kad x yra lygus 3. Taigi kalio chlorato skilimo lygtys (žiūrėk taip pat perchloratų, XV skyrius) yra tokios:



$$KClO_3 \longrightarrow KCl + 3O.$$

X-so reikšmei surasti turime nustatyti, kiek nustojo svorio (=deguonis) tam tikras kalio chlorato kiekis, pakaitintas sunkiai lydomo stiklo vamzdyje, kuris yra viename gale užlydytas. Vienu bandymu suradome, jog 2,998 gr. kalio chlorato išskiria 1,169 gr. deguonies, ir 1,829 gr. kalio chlorido liko. Kadangi atominis chloro svoris yra 35,46, o kalio — 39,10, tai kalio chlorido malekulos svoris yra 74,6. Padaliję surastuosius deguoniui ir kalio chloridui svorius į atominį deguonies svorį 16 ir kalio chlorido malekulos svorį 74,6, gauname 1,169:16=0,7306 ir 1,829:74,6==0,02452. Matome, jog santykis yra 2,98:1, arba beveik 3:1. Vadinas, kalio chlorato formula yra O×3, (KCl)×1, arba $KClO_3$.

Ši reakcija pasižymi tuo, kad pridėjus mangano dijoksido žymiai padidinamas kalio chlorato skilimo greitis, ir jau, palyginti, menkoj temperatūroj (žemiau 200°) gaunama gan geroka deguonies dujų srovė. Ši kalio chlorato ypatybė praktiškai (21 pieš.) panaudojama laboratorijoje; be mangano dijoksido kalio chloratas išskiria savo deguonį tik pasiekus lydymosi tašką (357°). Mangano dijoksidas atpalaiduoja savo deguonį tik 400° temperatūra, tad jis šioje reakcijoje nekinta.

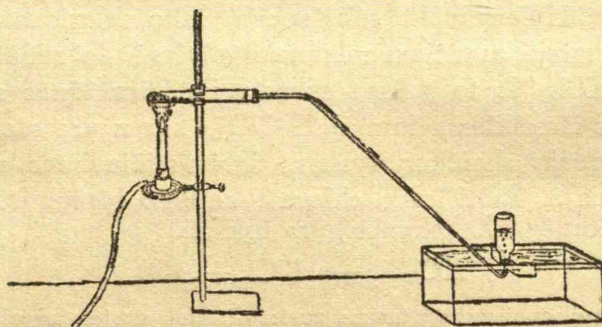
(Kitų būdų deguoniui gauti žiūrėk švino ir mangano skyriuje).

---

[1] Oras turi būti be angliarūgštės.

Fiziškosios deguonies savybės. Deguonis, kaip ir oras, yra bespalvės dujos, neturinčios nei kvapo, nei skonio. Jis yra truputį sunkesnis už orą (jo tankumas=1,105, jei priimame oro tankumą=1). Tankumo vienetu chemikas dažnai laiko vandelinio tankumą; deguonis yra 15,900 sykio už jį sunkesnis (Morley'as). 0° t-ra ir 760 mm. slėgimu vienas litras deguonies sveria 1,42900 gr. (Morley'as).

Vandenyje deguonis mažai tetirpsta; 0° temperatūra 4 tūriai dujų tirpsta 100-te tūrių vandens (prie 20°, 3:100). Kritiškoji deguonies temperatūra (žiūrėk 83 pusl.) yra—118°C. Šie

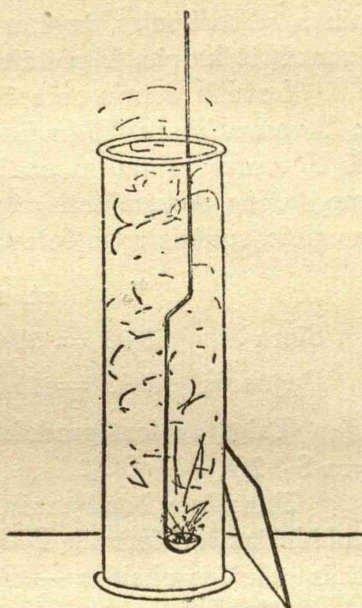


21 pieš.

temperatūra jis skystėja, suteikus 50 atmosferų slėgimą; aukščiau tos temperatūros jo suskystinti negalima net ir didžiausiu slėgimu. Skystas deguonis, gautas pirmą kartą **Vroblevsk'io**, yra silpnai mėlynos spalvos ir verda, vienai atmosferai slėgiant, —182,5°temper.; lyginamasis jo svoris, esant —182,5°, yra 1,13 (vanduo=1). Šaldydamas skystą deguonį skystame vandenilyje, **Devar'as** gavo panašią į sniegą, balsvai mėlyną, kietą masę. Šis suskystintas elementas turi magnetinių savybių.

Chemiškosios deguonies savybės. Chemiškuoju atžvilgiu deguonis yra labai **palankus reakcijoms,** arba **aktingas** elementas, kuris betarpiškai sudaro junginius su daugeliu kitų elementų. Įdėta į deguonies atmosferą, kiek reikiant reakcijos pradžiai įkaitinta, siera energingai susijungs su deguonimi, išskirdama didelį kiekį šilimos; čia susidaro erzinančio kvapo dujos (sieros dijoksidas) (22 pieš.).

Šiltas fosforas jungiasi su deguonimi labai energingai ir virsta baltu kietu kūnu (fosforo rūgšties anhidridas), kuris iš oro sugeria drėgmę. Abiem atvejais susidaro nauji junginiai, kurie tirpsta vandenyje, gamindami rūgštis (žiūrėk toliau).

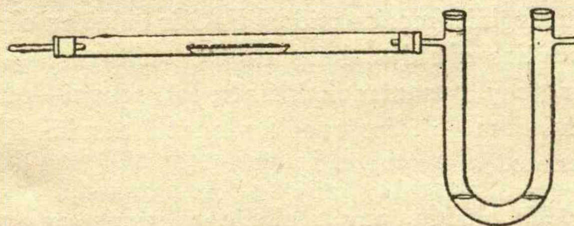


22 pieš.

Rusąs medinis anglis deguonies atmosferoje užsidega ir dega skaidresne liepsna negu paprastame ore. Sudegimo produktas (anglio dijoksidas) yra dujos; suplakant šias dujas su kalkių vandeniu, t. y. kalcio hidroksido tirpiniu, $Ca(OH)_2$, susidaro baltos nuosėdos, $CaCO_3$.

Geležis gryno deguonies atmosferoje dega akinančia šviesa ir virsta žindromis; šio degimo produktas tolygus žinomoms geležies rūdims, t. y. magnetiniam geležies oksidui (F_3O_4).

Panašiu būdu deguonis jungiasi beveik ir su visais kitais elementais, nors reakcija ir ne taip smarkiai vyksta, kaip nuro-



23 pieš.

dytuosiuose pavyzdžiuose. Kaikuriais atvejais, pav., su auksu, oksidai gaunami ne tiesiogiai, o tik dvigubu pasikeitimu.

Su penkiais helio grupės elementais, kurių junginiai visai nėra žinomi, ir su fluoru deguonis nesijungia.

Kiekybiniai degimo proceso santykiai. Kiekybinių santykių pavyzdžiu paimsime sieros degimą. Tam tikras sieros kiekis dedamas į parceleno lovelį (23 pieš.), ir visa įkišama į stiklo vamzdį; pastarasis iš dešinės pusės sujung-

tas su U formos vamzdžiu, kuriame yra natrio hidroksido tirpinys, absorbuojąs degimu gautą produktą. Deguonis įeina į vamzdį iš kairės, ir pakaitinus siera sudega.

Lovelio svorio sumažėjimas rodo sudegusios sieros kiekį, o U vamzdžio svorio padidėjimas — susidariusio junginio svorį. Iš U vamzdžio svorio padidėjimo ir lėkštelės svorio sumažėjimo galima išskaičiuoti deguonies svorio kiekis. Nuošimtinė junginio sudėtis ir jo formula taip nustatoma:

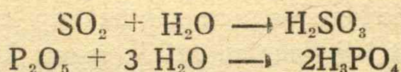
	%		at. sv.		daugikl.			÷ 1,561
Siera . .	50,05	=	32,06	×	1,561	=	S 1,561	S × 1
Deguonis	49,95	=	16,00	×	3,122	=	O 3,122	O × 2

Taigi, degimo produkto formula yra SO_2 ir proceso lygtys yra $S+2O \longrightarrow SO_2$.

Panašiais bandymais galima įrodyti, jog fosforo rūgšties anhidridas turi formulą P_2O_5, anglio dijoksidas — CO_2 ir magnetinis geležies oksidas — Fe_3O_4.

Oksidai. Medžiagos, turinčios kokį nors elementą junginyje su deguonimi, vadinamos **oksidais**, o oksidų pasigaminimo procesai vadinami **oksidacijos procesais**, arba **oksidacijomis.** Jeigu vienas elementas sudaro keletą oksidų, tai jiems duodami ypatingi pavadinimai, nurodą skirtingus svorio santykius. Pav., yra švino monooksidas PbO ir švino dijoksidas (superoksidas) PbO_2, magnetinis geležies oksidas Fe_3O_4, geležies pusdeginis (monooksidas) FeO ir geležies oksidas Fe_2O_3. Tokios sudėties oksidus, kaip Fe_2O_3, vadiname taip pat Sesquioxid'ais, (t. y. pusantraoksidžiais; lot. sesqui—pusantro), nes jame kiekvienam geležies svorio vienetui atsako $1^1/_2$ deguonies svorio vieneto.

Daugelis oksidų, pav., geležies oksidas, su vandeniu lieka visai indiferentiški, o kita oksidų grupė, kaip antai sieros arba fosforo deguonies junginiai, reaguoja į vandenį, gamindami rūgštis (žiūrėk vandens skyriaus). Rūgštys maišosi su vandeniu, gamindamos rūgštaus skonio tirpinius, turinčius savybę nudažyti mėlyną lakmusą raudonai. Kiti oksidai duoda tirpinius, turinčius muilo skonį ir nudažo raudoną lakmusą mėlynai. Tokie tirpiniai vadinami šarmais. Pav., iš sieros dijoksido gaunama sierinė rūgštis, iš fosforo rūgšties anhidrido — fosforo rūgštis:



$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$
$$P_2O_5 + 3\,H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

Jeigu ištirpintoji medžiaga—rūgštis arba šarmas—nėra laki, tai ji galima gauti, išgarinus vandens perteklių. Garinant sierinę rūgštį, aukščiau nurodytoji reakcija eina atgal: rūgštis skaidosi į vandenį ir sieros dijoksidą. Garindami gi fosforo rūgšties tirpinį, gauname rūgštį baltos, krištolinės substancijos pavidalo. Kadangi šie oksidai skiriasi nuo rūgščių vien tuo, kad neturi vandens elementų, tai juos dažnai vadiname anhidridais (ἀ—be, ὕδρω — vanduo).

Degimas. Kadangi deguonis yra sudedamoji atmosferos dalis,tai chemiški procesai, kuriuose jis dalyvauja, žinomi iš kasdieninio gyvenimo.

Degimu paprastai vadiname energingą medžiagos jungimąsi su deguonimi, lydimą šviesos apsireiškimo. Tačiau toks degimo apibrėžimas neturi moksliškos reikšmės, nes žinomos ir kitų medžiagų reakcijos, kurios vyksta visai analogiškai. Jungiantis geležiai ir sierai, išsiskiria šviesa ir šilima, ir chemijos atžvilgiu tasai procesas yra visai panašus į degimą.

Tai kuo gi skiriasi degamosios medžiagos nuo nedegamųjų? Medžiagos, kurios, tikrąja žodžio prasme, nedega arba tiek turi deguonies, kiek aplamai įstengia turėti, pav., daugelis oksidų, kalkių akmens, smėlys, plytos ir daugelis akmenų, arba kurių jungimasis su deguonimi taip lėtai vyksta, jog to degimo nepastebime (geležies rūdijimas), vad. nedegamos.

Oksidacija. Metalų rūdijimas skiriasi nuo degimo tiktai mažesniu proceso greitumu. Magnio juostelė, būdama ore, pamažėli apsitraukia balta žieve; jeigu, pašalinę šią žievę, vėl metalą paliksime ore, ir tai pakartosime keletą kartų, tai galiausiai visa magnio masė pavirs baltais milteliais, t.y. magnio oksidu, kuris yra tolygus magnio degimo produktui. Sudeginus geležį, gaunamas magnetinis oksidas (Fe_3O_4). Rūdijant geležiai drėgname ore, susidaro geležies oksido hidratas ($Fe_2O_3 + Aq$)[1]. Šiuodu junginiu yra vienas antram labai giminingu.

---

[1] Formula H_2O reiškia visai apibrėžtą vandens svorį (18 dalių). Jeigu šis vandens svorio kiekis nėra pastovus, pav., čia arba tirpiniuose, tai rašoma Aq. (lotyniškai aqua — vanduo).

Nors lėtos oksidacijos procesas ne taip krinta į akį, kaip degimas, bet užtat į jį daugiau reikia mums kreipti akys.

Malkų puvimas yra oksidacijos procesas, kuriuo susidaro tie patys produktai, kaip ir greičiau vykstant paprastam degimui. Kai mes sumaišome nutekamuosius vandenis su milžiniškomis masėmis švaraus vandens, nuleisdami juos į upes ir jūras, tai vyksta ne tiktai paprastas praskiedimas, bet ir labai svarbus deguonies veiksmas; ištirpęs švariame vandenyje deguonis ardo (deguonina) organiškąsias medžiagas. Ištirpusios vandenyje oksiduojančios deguonies jėgos dėka ir nutekančių vandenų bakterijų veikimu organinės medžiagos darosi nebenuodingos, pavirtusios anglio dijoksidu ir vandenim. Savo kūne taip pat turime lėtą oksidacijos pavyzdį. Oro deguonis, kurį mes įkvėpuojame į plaučius, kraujo išnešiojamas į visus kūno audinius ir sunaudojamas oksidacijai. Anglio dijoksidą kraujas nuneša į plaučius, ir iš ten ją iškvepiam į orą. Vietoj oksidacijos suardytų medžiagų—mūsų kūne iš gautojo maisto susidaro vis nauji **audiniai.** Atvirkščias oksidacijos procesas, t. y. deguonies pašalinimas, vadinamas **redukcija.**

Priemonės reakcijos greičiui keisti. Žinoma, kad reakcijos greitis kitėja nuo išorinių sąlygų. **Kylant temperatūrai, chemijos proceso greitis didėja.** Pavyzdžiui, geležis paprastąja temperatūra rūdija labai lėtai, bet baltai įkaitinta, panašiai, kaip matome kalvio kalamą, geležis rūdija gana greitai ir sudaro didelius geležies oksido kiekius. Įkaitintas anglis, jungdamasis su oro deguonimi, sudega į anglio dijoksidą; paprastąja temperatūra anglio oksidacijos nepastebime. Bandymais surasta, kad, kitoms sąlygoms esant lygioms, keliant temperatūrą 10° laipsnių, pasidavusios kitimui medžiagos kiekis laiko vienete dvigubėja.

Jeigu sumaišysime dvi medžiagi, ir reakcijos procesas tarp jų nebus pastebimas, tai iš pradžių pradėsime mišinį atsargiai šildyti, t.y. stengsimės pakelti jo temperatūrą, kad pagreitėtų reakcija.

Tam tikrai temperatūrai pažymėti dažnai naudojamės maždaug tokiais išsireiškimais:

raudono įkaitinimo pradžia	maždaug 525°,
tamsiai raudonas įkaitinimas	„ 700°,
Šviesiai raudonas įkaitinimas	„ 950°,

geltonas įkaitinimas . . . . . . „ 1100°,
balto įkaitinimo pradžia . . . . . „ 1300°,
baltas įkaitimas . . . . „ 1500°,

Palikus temperatūrą pastovią, o keičiant kitas bandymų sąlygas, galima taip pat reakcija pagreitinti arba sulėtinti. Čia ypač turi reikšmės reaguojančiųjų medžiagų **koncentracija.** Pav., oro deguonis, sumišęs su azotu, nėra toks aktingas, kaip grynas deguonis; tai yra tik koncentracijos klausimas.

Medžiagos koncentracija vadiname jos kiekį tūrio vienete. Reakcijos greitis, kuris pareina nuo koncentracijos, taip nusakomas: dviejų medžiagų reakcijos greitis yra tiesiai proporcingas jų koncentracijai. Dujoms koncentracija yra tiesiai proporcinga parcijaliniam jų spaudimui.

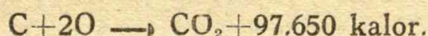
Jeigu kokia nors medžiaga, pati nekisdama, didina reakcijos greitį, tai toks medžiagos veikimas vadinasi **katališkas** (graik. *κατά*, — žemyn, *λύσις*, — skiedimo procesas), arba **kontaktinė reakcija,** o pati medžiaga — katalizatorius, arba kontaktinė medžiaga. Pav., mangano dijoksido veikimas į kalio chlorato skaidymą. Jeigu chloratą atsargiai lydysime, vengdami peršildymo, tai, pasiekus jo lydymosi tašką (351°), vos tepastebėsime deguonį išsiskiriant. Įdėjus į lydinį truputį mangano dijoksido miltelių, išsiskirs labai didelė deguonies srovė; tai įvyks dėl smarkaus kalio chlorato skaidymosi pagreitinimo. Mangano dijoksidas galima surasti likusiojoje masėje visai nepakitęs. Normalinis kaikurių reakcijų greitumas pareina nuo vandens garų buvimo pėdsakų. Pav., daug elementų nesijungia su rūpestingai išdžiovintu deguonimi, net ir labai aukšta temperatūra. Pridėjus nors ir mažiausią kiekį drėgmės, elementas staiga sudega. Todėl, vanduo yra vienas iš labiausiai paplitusių kontaktinių medžiagų. (Žiūr. chemiškų chloro ir azotinės rūgšties anhidrido savybių).

Kaikuriais atvejais katalizatorius lėtina reakcijos greitumą. Pav., mažas manito arba benzilo alkolio kiekis, įdėtas į sulfito skiedinį, lėtina jo oksidacija oro deguonimi. (Palygink „Zeitschrift f. Elektrochemie" VII, 995).

Termochemija. Anksčiau jau esame matę (žiūr. 12 pusl.), kad laisvojo chemiškosios reakcijos šilimos kiekio nustatymas yra svarbus uždavinys. Leiskime chemiškajai reakcijai vykti mažame inde, įdėtame į kitą indą, į kurį pripilta van-

dens. Reakcijai išskiriant šilimą, vandens temperatūra kyla. Šilimos kiekis, reikalingas 1 gramui vandens 15° temperatūros pakelti vienu laipsniu, vadinasi **kalorija**.

Kai fizikoje medžiagų šilimos kiekis išreiškiamas gramkalorijomis, tai chemijoje jis išreiškiamas molekulinio svorio kalorijomis. Pav., šilimos kiekis, susidaręs sudeginus anglį, t.y. jo degimo šilima, yra tas šilimos kiekis, kuris išsiskirs, susijungiant 12 gram. anglio su 32 gr. deguonies į CO_2; jis yra lygus 97.650 kalorijų. Reakcija taip rašoma:

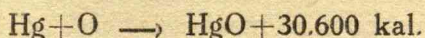


$$C + 2O \longrightarrow CO_2 + 97.650 \text{ kalor.}$$

Esant vienodoms išorinėms sąlygoms, chemijos procesas visuomet išskirs arba sugers tą patį šilimos kiekį; tai pareis nuo to, ar procesas vyksta ekzotermiškai, ar endotermiškai.

Reakcijos greitumas neturi jokios įtakos visam sugertosios arba išsiskyrusiosios šilimos kiekiui. Geležiai rūdijant, išsiskiria šilima, kuri jautriu termometru galima įrodyti. Menki laidininkai, pav., riebūs skudurai ir drėgnas šienas kaikada savaime užsidega: tai atsitinka nuo šilimos, kuri susidaro iš pamažu vykstančios ten oksidacijos. Mūsų kūno šilima turi iš dalies irgi tą pačią priežastį.

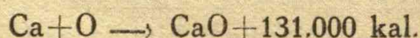
Jeigu reakcija yra apverčiama, tai ideališku atveju pakanka suteikti tas šilimos kiekis, kuris išskiriamas, reakcijai einant viena kryptimi, kad procesas eitų priešinga kryptimi, pav., kai gyvsidabris jungiasi su deguonimi, išsiskiria 30,600 kal.:



$$Hg + O \longrightarrow HgO + 30.600 \text{ kal.}$$

Gyvsidabrio oksido skaidymas į gyvsidabrį ir deguonį reikalauja tokio paties kiekio šilimos.

Ne visi chemiškieji procesai gali būti priversti vykti priešinga kryptimi laboratorijoje vartojamomis priemonėmis; kad reakcija eitų atvirkščiai, reikia suteikti ne tiktai tas pats šilimos kiekis, bet šilima turi būti ir tam tikros temperatūros. Pav., jungiantis kalciui ir deguoniui, išsiskiria 131.000 kal. šilimos

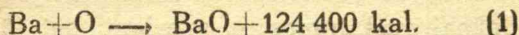
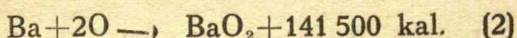
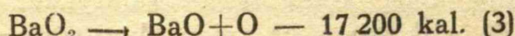


$$Ca + O \longrightarrow CaO + 131.000 \text{ kal.}$$

Tačiau kalcio oksidas nesiskaido, suteikus šitą šilimos kiekį, nes mes negalime pasiekti pakankamos aukštos temperatūros. (Žiūr. Energijos veiksnių).

Atsižvelgiant į tai, tenka pažymėti, jog reaktingoji temperatūra smarkiam medžiagos skaidymui svyruoja tarp platokų ribų. Kaikurios medžiagos gali būti išlaikytos, esant temperatūrai žemiau 0^0, aukštėlesne temperatūra jos skaidosi. Kitų medžiagų, kaip antai aukso ir platinos, oksidams skaidyti pakanka visai menkai pašildyti. Yra ir tokių medžiagų, pav., kalkės, kurios net elektros lanko temperatūra nesiskaido. Suteikiant, vietoje šilimos, elektros energiją, pakanka visais atvejais elektrovaros jėgos (E. V. J.) 10, ar net mažiau, voltų medžiagai suskaidyti; todėl, elektrolitiniai procesai taip labai chemiškoje pramonėje ir išsiplėtė.

Viena svarbiausiųjų termochemijos taisyklių yra **šilimos sumos pastovumo dėsnis.** Verčiant vieną medžiagų sistėmą kita įvairiais laipsniais arba įvairiais būdais, algebrinė šilimos kiekio suma, nepareidama nuo būdo, lieka pastovi. Pavyzdžiui, bario oksidas galima gauti arba tiesiog jungiant barį ir deguonį, arba pirmiau gaminant bario peroksidą ir iš jo atimant pusę deguonies. Šios reakcijos išskiria tokius šilimos kiekius:


$$Ba+O \longrightarrow BaO+124\,400 \text{ kal.} \quad (1)$$

$$Ba+2O \longrightarrow BaO_2+141\,500 \text{ kal.} \quad (2)$$

$$BaO_2 \longrightarrow BaO+O - 17\,200 \text{ kal.} \quad (3)$$

Sudėję algebriškai lygtis (2) ir (3), gauname lygtį (1), kaip ir reikalauja šilimos sumos pastovumo dėsnis.

V SKYRIUS.

Dujų matavimas.

Jau esame susipažinę su vienu būdu dujų kiekiams nustatyti, būtent, surandant svorių skirtumus, kurie susidaro chemiškuosiuose procesuose, kai deguonis yra prijungiamas ar išskiriamas, bet pačios dujos mūsų pavyzdžiuose niekuomet nebuvo sveriamos.

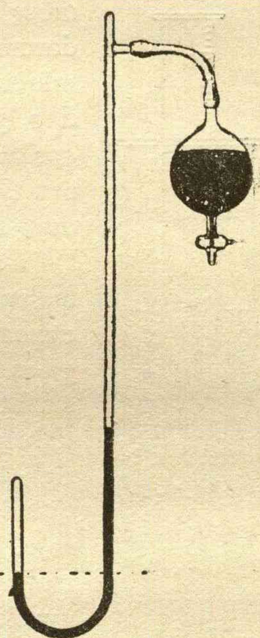
Nustatydami medžiagų kiekius, duodame pirmenybę svorių metodui, nes medžiagos svoris lengvai galima gana tiksliai nustatyti. Paprastai, medžiagos kiekis galima surasti, nustatant tokias savybes, kurios yra proporcingos masei. Šią savybę turi ir medžiagos svoris ir jos tūris. Skysčio, ypač dujų, kiekis yra dažnai nustatomas ne sveriant, bet tūrį matuojant.

Kintamoji dujų koncentracija. Darydami bandymus su dujomis, greit įsitikinsime, kad vien tiktai tūrio nustatymo neužtenka dujų kiekiui surasti. Reikia dar žinoti ir dujų tankumas inde (dujų **koncentracija).**

Chemiškas dujų aktingumas žymiai pareina nuo koncentracijos (palyg. 37 pusl.), ir todėl chemikas turi visados to paisyti. Kietieji ir skystieji kūnai labai mažai keičia savo koncentraciją, net ir stipriai spaudžiami ar temperatūrą keičiant, tad į šią savybę nekreipiama akių. Bet, jeigu ištirpinsime tokias medžiagas, kurios atitinka tirpikliui, tai čia koncentracijos laipsnis turi didelę reikšmę chemiškoms jų reakcijoms.

Kad paaiškėtų dujų koncentracijos sąvoka, išnagrinėsime 24-me pieš. nurodytą aparatą. Kairiajame, trumpesniame vamzdžio gale yra mažas betkokių dujų kiekis, uždarytas gyvsidabriu. Kita aparato dalis tuščia. Gyvsidabrio rezervuaras gali būti pakeliamas, kai reikia į vamzdį įpilti daugiau gyvsidabrio.

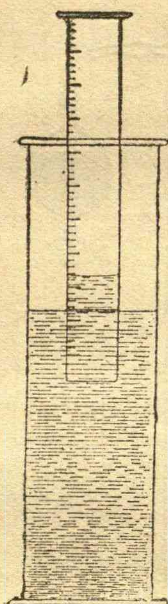
Žemiau taškuotosios linijos gyvsidabris yra pusiausvyroje, t. y. abiejuose vamzdžio galuose spaudimas vienodas. Dešinėj vamzdžio pusėj spaudimas atvaizduojamas gyvsidabrio stulpo svoriu aukščiau taškuotos linijos, nes aukščiau gyvsidabrio stulpo vamzdis yra tuščias. Šiam gyvsidabrio stulpo spaudimui yra lygus trumpesniame vamzdžio gale uždarytų dujų spaudimas. Tokį pat spaudimą dujos sudaro ir į vamzdžio sieneles, bet mes jo nepastebime. Šį spaudimą vamzdyje vadiname **dujų spaudimu,** arba dujų **tensija.**


24 pieš.

Išmatavus abiejų vamzdžio galų gyvsidabrio stulpų aukščių skirtumą, įleidžiama iš rezervuaro daugiau gyvsidabrio ir vėl nustatomas abiejų vamzdžio galų gyvsidabrio aukščio skirtumas. Dabar dujos užėmė mažesnį tūrį, ir jų koncentracija padidėjo. Pav., jeigu aukščių skirtumas dabar pasidarė dvigubas, tai dujų koncentracija taip pat dvigubai padidėjo, nes dujų tūris pusiau sumažėjo. Iš čia, aplamai, vedama, jog **dujų koncentracija proporcinga dujų sudaromiems spaudimams.** Taigi, dujų tankumas galima nustatyti matuojant spaudimą.

Pritaikinimai. Tik ką išvestas dujų dėsnis taikomas ir dujų kiekiams nustatyti.

Paprasčiausią dujų matuojamą prietaisą vaizduoja 25 pieš. Padarysime dujų spaudimą lygų atmosferos spaudimui: pakeliame dujų pripildytą cilinderį aukštyn arba nuleidžiame jį žemyn, kol cilinderio skysčio paviršius, kuris uždaro dujas, bus lygus išorinio skysčio paviršiui; dabar dujų spaudimas stovės lygiai su atmosferos spaudimu, kuris galima nustatyti barometru. Dujų turis yra apskaičiuojamas stačiai iš cilinderio padalų. Dažnai elgiamasi taip: cilinderis hermetiškai uždaromas ir atsveriamas. Paskiau cilinderis pripildomas vandens ir antrą kartą atsveriamas, svorio skirtumas parodo dujų tūrį. Geresniųjų dujų matuojamų aparatų įrengimo principas nesiskiria nuo



25 pieš.

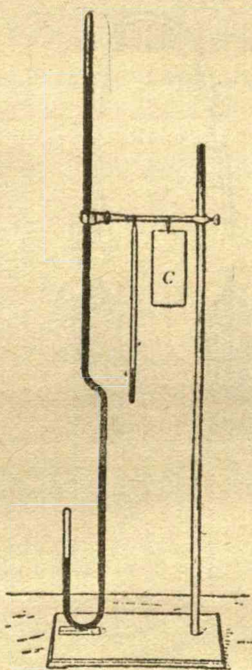
mūsų paprastojo. Tiksliems darbams atlikti uždaromuoju skysčiu vartojamas gyvsidabris. Ne tokiems tiksliems bandymams vartojamas vanduo, jei tik dujos mažai jame tirpsta. Tačiau, apskaičiuojant dujų tūrį, reikia įvesti pataisa, nes dujose yra primaišyta vandens garų (žiūrėk dujų mišinių).

Atmosferos spaudimas matuojamas barometru 26 pieš.). Trumpasis galas, kurį veikia atmosferos spaudimas, atidarytas. Ilgesnysis galas uždarytas ir visai tuščias, iš jo oras išsiurbtas. Vertikalinis atstas tarp abiejų gyvsidabrio paviršių proporcingas gyvsidabrio svoriui, taigi jis proporcingas ir atmosferos spaudimui, kuris laiko gyvsidabrio stulpą pusiausvyroje. Tokiu būdu, gauname neteisingą barometro parodymą. Kadangi, esant įvairioms gyvsidabrio temperatūroms, barometras rodo įvairius skaičius, tai atskaitytasis gyvsidabrio stulpo aukštis visuomet reikia redukuoti į 0^0, tai yra sužinoti, koks būtų gyvsidabrio aukštis 0^0 temp. Taigi, reikia dar turėti termometras ir lentelė, kurioje pažymetos atsakančios įvairioms temperatūroms pataisos.

Matuodami dujų tūrį, keitėme jų spaudimą tol, kol jis pasidarė lygus atmosferos spaudimui. Bet, kadangi atmosferos spaudimas svyruoja, tai surastasis tūris reikia perskaičiuoti, esant 760 mm. barometro spaudimui, tai yra: kokį tūrį būtų užėmusios dujos, jei atmosferos spaudimas būtų buvęs lygus 760 mm. gyvsidabrio stulpo svoriui.

Matėme, kad dujų koncentracija proporcinga jų spaudimui (41 pusl.). Tūris yra atvirkščiai proporcingas koncentracijai. Todėl, galime pasakyti, kad **dujų užimtieji tūriai yra atvirkščiai proporcingi jų spaudimams (Boyle'is,** 1660). Kitaip sakant, dujų tūrio ir jam atsakančio spaudimo sandauga yra pastovi. Šio dėsnio pritaikymą rodo toks pavyzdys: jei esant 742 mm. barometro spaudimui, dujos užima tūrį 200 cm^3, tai, esant 760 mm. atmosferos spaudimui, jos užims 200. $\frac{742}{760}$ cm^3. Praktiškai, reikia įsidėmėti, jog didesniam spaudimui (760) atsako mažesnis tūris.

Boyle'o dėsnis gali būti įrodytas bandymu sulenkto stiklinio vamzdžio pagalba. Ilgesnysis jo galas atviras, o trumpesnysis uždarytas. Jame yra gyvsidabriu uždarytų dujų, turinčių vienos atmosferos spaudimą, nes gyvsidabrio aukščiai abiejuose galuose yra lygūs. Sakysime, kad barometro spaudimas yra lygus 750 mm. Jeigu į ilgąjį vamzdžio galą įpilsime tiek gyvsidabrio, kad jis lygiai 750 mm. būtų aukštesnis, negu trumpajame uždarytame gale, tai dabar dujos bus suslėgtos 2-jų atmosferų spaudimu, ir dujų tūris pusiau sumažės.



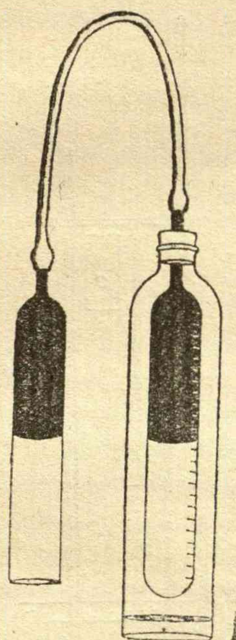
26 pieš.

Šis dėsnis galima lengvai įrodyti, ir esant spaudimams, mažesniems kaip viena atmosfera. Graduotas (laipsniuotas) iš vieno galo uždarytas, vamzdis iki tam tikro aukščio pripildytas gyvsidabrio ir atviruoju galu įstatomas į ilgą cilinderį, kuris taip pat pripildytas gyvsidabrio. Paskui keičiame vamzdžio padėtį taip, kad jo gyvsidabrio paviršius būtų aukščiau negu cilinderio; oras vamzdyje yra suslėgtas tik viena atm., sumažinta gyvsidabrio stulpo aukščio skirtumu vamzdyje ir cilinderyje. Keičiant šią vamzdžio padėtį, gaunami kiti spaudimai (P_1, P_2...) ir atsakomi tūriui (V_1, V_2...), kurių sandaugos yra pastiovios. $p_1v_1 = p_2v_2 = constant$.. Taip antai, žinodami tris tų dydžių skaičius, ketvirtąjį irgi galime išskaičiuoti.

Apibendrinant visus praktiškus pritaikinimus, Boyle'io dėsnis gana tiksliai sutinka su faktais. Iš tikrųjų, nėra dvejų dujų, kurių koncentracija keistųsi visai vienodai, kaip ir jų spaudimai (žiūrėk molekulinių svorių). Net tų pačių dujų tūris ne visai vienodai kinta dideliu, vidutiniu ir mažu spaudimu. Tobūlos, šių netaisyklingumų nerodančios, dujos vadinamos **ideališkomis dujomis.** Daugumos dujų koncentracija, mažais spaudimais, žymiai didėja, o davus labai didelius spaudimus — daug mažiau, kaip reikalauja Boyle'io dėsnis (žiūrėk kinetinės hipotezės).

Dujų tūrio ir temperatūros santykis. Iki šiolei buvome priėmę, kad temperatūra pastovi. Didėjant temperatūrai, dujų spaudimas didėja, o jai puolant, jis mažėja. Taigi, dujų kiekiui nustatyti, spaudimo ir tūrio dar neužtenka, turi būti žinoma ir temperatūra.

Kad būtų galima palyginti dujų matavimo rezultatai nepareinamai nuo įvairių temperatūrų, reikia išskaičiuoti, kokį tūrį užimtų dujos 0^0 temperatūra. Taigi, dujų temperatūra, kaip ir



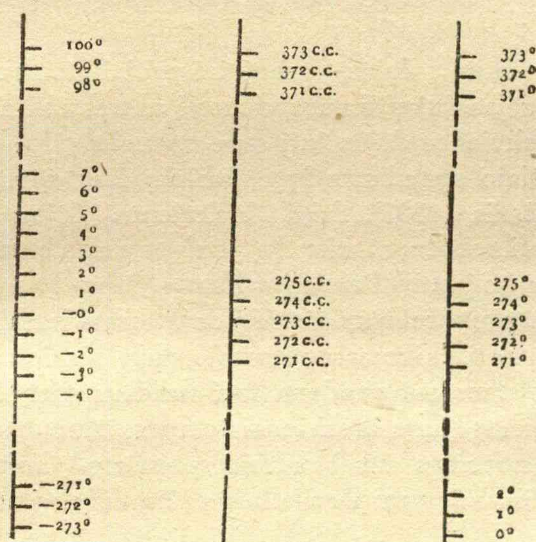
27 pieš.

jų spaudimas, redukuojami į tam tikrą sutartąjį tašką. Temperatūros įtaka tūriui galima įrodyti šiuo visai tiksliu būdu: platus graduotas vamzdis (27 pieš.) yra apgaubtas indu, kuris gali būti nuosekliai pripildomas ledo vandens ir vandens betkurios temperatūros iki 100°. Kito vamzdelio galo pagalba dujų spaudimas galima taip reguliuoti, kad būtų pastoviai lygus atmosferos spaudimui. Randame, kad, kylant temperatūrai vienų laipsniu, dujų tūris didėja $\frac{1}{273}$ dalimi savo dydžio, esančio 0° temp. Atšaldžius dujas žemiau 0°, puolant temperatūrai vienu laipsniu, dujų tūris mažėja $\frac{1}{273}$ dalimi savo dydžio, esančio irgi 0°. Ši taisyklė praktiškai tinka visoms dujoms.

Tai dar aiškėja, mums nagrinėjant 28 pieš. Kairėj pusėj atvaizduota termometro skalė. Vidurinė linija vaizduoja įvairius dujų tūrius, atsakančius temperatūroms. Jeigu imsime dujų 273 cm^3 tūrį 0°-lio temperatūra, tai kiekvienam temperatūros pakėlimo laipsniui atsako tūrio padidėjimas $\frac{1}{273}$ pirmykščio dydžio, tai yra 1 $cm.^3$ Atšaldžius žemiau 0°, kiekvienam laipsniui tūris 1 $cm.^3$ sumažėja.

Iš čia galima pasakyti, jog, atšaldžius dujas 273° žemiau 0°, jos nustoja $\frac{27}{2}$ dalių savo tūrio, esančio 0°; kitaip sakant, jų tūris turėtų pasidaryti=0. Ši temperatūra dar nėra pasiekta; visos dujos pereina į skystą arba kietą stovį dar prieš pasiekiant tą temperatūrą. Tokioms žemoms temperatūroms mūsų taisyklė netinka. Visi 28 pieš. vidutinės linijos skaičiai yra 273 vienetais didesni už atsakančias jiems temperatūras. Pridedant skaičių 273 prie kiekvienos temperatūros, gaunama, dešinėje 28 pieš. pusėje esanti, vadinamoji **absoliučioji temperatūros skalė;** tūriai ir jiems atsakančios temperatūros išreiškiami vienu skaičiumi. Jeigu vietoje 273 $cm.^3$ paimtumėm betkurį dujų tūrį 0°, tai, **esant pastoviam spaudimui, dujų tūriai įvairiose temperatūrose santykiuoja taip, kaip jiems atsakančios absoliučiosios temperatūros.** **C h a r l e s'i s** Paryžiuje, 1787). Laikant tū-

rį pastovų, spaudimas auga proporcingai absoliutinei temperatūrai. Iš šio fakto galima išvesti dėsnis, kad **lygioms temperatūrų atmainoms visų dujų tūris arba spaudimas lygiai didėja (arba mažėja).** Šio fakto patyrimas daugiausia priskiriamas **Dalton'ui** (1801) arba **Gay-Lussac'ui** (1802).



28 pieš.

Šio dėsnio pritaikinimas paprasčiausiai aiškinamas tokiu pavyzdžiu: reikia dujų 210 cm.³ tūris nuo 17° redukuoti į 0°. Skaičiuodami absoliučiomis temperatūromis, gausime, jog dujų tūris, 0° t-ra, yra 200 $\frac{273}{290}$.

Jeigu pažymėsime dujų tūrį 0° temperatūra = Vo, o jų tūrį temperatūra $t_1 = V_1$, tai gausime:

$$V_1 = V_0 + \frac{1}{273} V_0 t_1 = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t_1\right) = V_0 \left(\frac{273 + t_1}{273}\right)$$

Suma $273 + t_1$ yra absoliuti temperatūra, kurią pažymėsime T_1. Tada lygtys turės tokį vaizdą: $V_1 = V_0 \frac{1}{273} T_1$.

Betkuriai kitai temperatūrai T_2 tinka tokios lygtys: $V_2 = V_0 \frac{1}{273} T_2$ Gautos iš abiejų lygčių V_0 reikšmės yra sulyginamos, ir, be to, išsiplėtimo koeficijentas $\frac{1}{273}$ žymimas α; tokiu būdu gausime:

$$\frac{v_1}{\alpha T_1} = \frac{v_2}{\alpha T_2}, \text{ arba } \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Žodžiais: pastoviu spaudimu dujų tūriai įvairiomis temperatūromis proporcingi absoliutinėms temperatūroms.

Dujų tūrio kitėjimai temperatūra ir spaudimu visai vienas nuo antro nepareina, nes aukščiau išdėstyti dėsniai pritaikomi nuosekliai (vienas po kito) arba ir kartu. Pavyzdžiui, jeigu, 742 mm. spaudimu ir 17° t-ra, dujos užima tūrį 200 cm.^{3}, tai 0° t-ra ir 760 mm. spaudimu jų tūris bus lygus 200. $\frac{742}{760} \cdot \frac{273}{290} =$ $= 183{,}8$ cm^3.

Dujų mišiniai. Jeigu, esant tai pačiai temperatūrai, sumaišysime dvejas dujas, kurios vienos į antras chemiškai nereaguoja, tai kiekvienos dujos turi savo spaudimą, lyg jos būtų tik vienos. Mišinio spaudimas lygus abiejų dujų spaudimų sumai (**Dalton'o** dėsnis, 1807). Taigi, kiekvienos dujos elgiasi taip, tarsi kitų visai nebūtų; atskirų dujų dalyvavimas bendrame spaudime vadinamas **parcijaliniu spaudimu.**

Jis yra proporcingas atskirų dujų, esančių mišinyje, koncentracijai; taigi, laikomasi žinomojo dujų dėsnio. Pavyzdžiui, dujos, matuojamos ant vandens, turi vandens garų, kurių parcijalinis spaudimas, turįs kiekvienai temperatūrai atsakantį dydį, turi būti atskaitomas nuo bendrojo spaudimo. Tokiu būdu surastas spaudimas ir yra parcijalinis pačių dujų spaudimas.

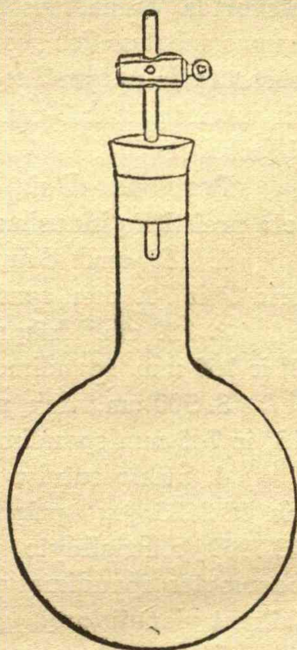
Dujų tankumai. Naudodamies Boyle'io ir Charles'o dėsniais, turime galimybės matuoti dujas apibrėžtu ir palyginamuoju būdu. Tačiau chemikui itin svarbu iš dųjų tūrių matavimų spręsti ir apie jų kiekius. To dėliai kiekvienoms dujoms turi būti žinomas jų tūrio ir svorio santykis. Pavyzdžiui, jeigu yra žinomas dujų litro svoris 0° ir 760 mm. spaudimu, tai lengvai galima surasti jų svoris, esant betkuriam jų tūrio temp. ir spaudimo dydžiui. Dujų tankumas yra jų tūrio vieneto svoris. Bet paprastai dujų tankumas išreiškiamas kuriuo nors dujų tūrio svorio santykiu su to paties oro arba vandenilio(kaipo vieneto)tūrio svoriu, esant tai pačiai temperatūr. ir spaudimui.Kadangi visoms dujoms griežtai pritaikomi paprastųjų dujų dėsniai, tai dujų tankumas nepareina nuo temperatūros ir spaudimo.Žiūrint į aplinkybes,dujų tankumams nustatyti naudojami įvairūs prietaisai. Kolba, plonomis sienelėmis užkišta guminiu kamščiu ir su laiduku, ištuštinama ir atsveriama (29 pieš.). Tokiu būdu, surandamas tuščio indo svoris. Paskui, į kolbą leidžiama tiriamųjų dujų tiek, kad kolboje, galiausiai, pasidarytų spaudimas, lygus atmosferos spaudimui. Dabar laidukas užsukamas, ir kolba vėl atsveriama. Svo-

rio padidėjimas ir bus dujų svoris. Tuo pačiu laiku pažymima temperatūra ir barometro skaičius. Galiausiai tūris nustatomas, sveriant indą su vandenim. Vandens pripildytos ir tuščios kolbos svorio skirtumas rodo dujų tūrį, išreikštą cm.^{3} Šis tūris žinomu mums būdu redukuojamas į 0^0 ir 760 mm. spaudimą; taip nustatomas dujų tūris ir atsakomasis svoris.

Kad tai paaiškėtų, sakysim, jog indo tūris lygus 200 cm.^{3}, ir kad jis 17^0 ir 742 mm. spaudimu pripildytas deguonies, kurio surastasis svoris lygus 0,26 gr. Esant 0^0 ir 760 mm. sp., jo tūris būtų 183,8 cm.^{3} Vieno litro deguonies svoris išskaičiuojamas iš proporcijos: $183{,}8:0{,}26=1000:x$; $x=1{,}415$ gr. Tiksliausiųjų bandymų rezultatas yra 1,429.

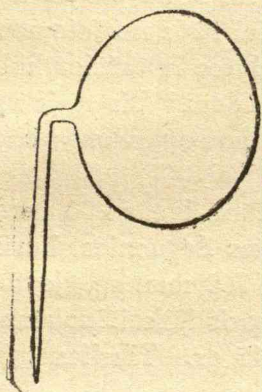
Deguonies tankumui išreikšti, laikant vandenilį vienetu, gautąjį skaičių turime dalyti iš vandenilio litro svorio (0,08987 gr.). Remdamiesi šiuo mūsų bandymu, gauname dalmenį 15,74; tikslusis, moksle priimtas dydis yra 15,90. Panašiu būdu gaunamas ir deguonies tankumas santykyje su oru, imant jį vienetu ir dalijant rezultatą iš 1,293, tai yra: iš oro litro svorio, gauto, esant 0^0 ir 760 mm. spaudimui.

Jeigu bandymui neturime tinkamo siurblio, tai kolba, kuri šiuo atveju turi būti dviem angom, aprūpintom laidukais, atsveriama pripildyta oro. Potam į kolbą leidžiama nepertraukiamai dujų srovė, kol oras bus visai išstumtas. Tada indas uždaromas ir vėl atsveriamas. Galiausiai atsveriamas vandens pripildytas indas, iš jo surandamas dujų tūris, ir pažymima temperatūra ir spaudimas. Kadangi 1 litras oro, esant 0^0 ir 760 mm. spaudimui, sveria 1,293 gr., tai oro svoris indepažymėtuoju spaudimu ir pažymėtąja temperatūra lengvai gali būti išskaičiuojamas. Taigi, turime davinius tuščio indo ir dujų svoriui išskaičiuoti.



29 pieš.

Skysčių ir kietųjų kūnų garų tankumai. Garų tankumai chemikui tiek pat svarbūs, kaip ir dujų tankumai ir su jų matavimu jam tenka dar dažniau susidurti, nes kietieji kūnai (kietimai) ir skystimai gausesni už dujas. Pagal D u m a s'o s (Diumos) me-



30 pieš.

todą naudojamasi rutulio pavidalo indu (160—200 cm.³), aprūpintu ilgu, plonu vamzdžiu (30 pieš.). Pirmiau atsveriamas oro prileistas indas, paskui į jį įpilamas pakankamas kiekis tiriamosios substancijos, paprastai skysčio. Potam indas įdedamas į tynę (vonią), kurios temperatūra laikoma truputį aukščiau tiriamosios medžiagos virimo taško. Garui orą išstūmus ir visai medžiagai išgaravus, indo vamzdžio galas užlydomas. Tuo metu pažymima tynės temperat. ir barometro spaudimas. Atšaldžius indas vėl atsveriamas. Tada užlydytasis vamzdžio galas nulaužiamas po vandenim; vanduo įsiskverbia į rutulį ir prieina jo pilnas. Galiausiai, trečiu atsvėrimu galima surasti indo tūris. Iš tūrio ir iš pažymėtųjų pirmojo atsvėrimo spaudimo ir temperatūros išskaičiuojame oro svorį, kuris buvo iš pradžių inde. Šio surastojo dydžio pagalba gaunamas užlydyto beorio indo svoris, ore atsvertas. Sumažinus šiuo dydžiu antrojo svėrimo rezultatą, gaunamas substancijos svoris, kuri, būdama garų stovyje, tynės temperatūra ir pažymėtuoju barometro spaudimu buvo rutulyje. Iš šių davinių išskaičiuojamas tankumas, laikant vienetu vandenilį (arba orą).

Pratimai. Dujų dėsnio reikšmė paaiškėja, svarstant keletą praktiškų klausimų.

1. 189 cm.³ dujų nuo 15⁰ ir 750 mm. spaudimo privesti prie 0⁰ ir 760 mm. spaudimo.

2. 110 cm.³ dujų nuo 5⁰ ir 741 mm. spaudimo privesti prie 0⁰ ir 760 mm. spaudimo.

3. 500 cm.³ dujų nuo 25⁰ ir 700 mm. spaudimo privesti prie 18⁰ ir 745 mm spaudimo.

4. Stiklo rutulys pagal Dumas'ą, pripildytas oro 20⁰, sveria 13,3125 gr., pripildytas anglio tetrachlorido 100⁰, sveria 13,7969 gr. Pripildyto vandens, jo svoris yra 141,3 gr. Pataisytas barometro spaudimas yra 755 mm. Išskaičiuoti garų tankumas, laikant vienetu orą.

5. Tam tikros medžiagos tankumas, imant vienetu orą, yra 3,2. Koks yra tankumas, imant vienetu vandenilį? Kokį tūrį užima 10 gr. šios medžiagos 20⁰ t-ra ir 752 mm. spaudimu?

VI SKYRIUS.

Vandenilis.

Vandenilis buvo surastas jau Paracels'o 16-me amžiuje, bet ilgą laiką jo neatskirdavo nuo kitų degamųjų dujų; tik 1766 metais Cavendisch'ui pasisekė jis nuo jų atskirti ir įrodyti (1871), kad vandenilis sudega į vandens garus. Sąryšy su Lavoisier'o išradimais, įrodant oro deguonies reikšmę (1777), paaiškėjo, kad vanduo yra junginys. Tasai Cavendisch'o surastas elementas buvo pavadintas vandeniliu (Hydrogenium, graik. ὕδωρ, — vanduo, γεννᾶν, — gimdyti).

Vandenilis gamtoje. Vandenilis laisvuoju elementu yra ugniakalnių dujose, sumišęs su kitomis dujomis, iš dalies akmens druskos sluoksnių tuštumose ir kaikuriuose meteorituose. Ore yra tik vandenilio pėdsakų (viena dalis vandenilio 1,5 milijono oro dalių).

Saulės ir daugelio žvaigždynų spektre aiškiai matomos vandenilio linijos. Vandenyje taip pat yra maždaug 11% sujungto vandenilio. Junginyje su anglimi vandenilio yra gamtos dujose, taipgi sudedamosiose žibalo dalyse ir visuose gyvulių ir augalų kūnuose.

Mes matėme (15 pusl.), jog laikantis fiziško elementų svorio vienodumo, vandenilis užima kiekio atžvilgiu devintą vietą. Be to, kad elementų reikšmė paaiškėtų chemijos atžvilgiu, tai būtų teisingiau atominiai elementų svoriai lyginti nuošimčiais. Clarke'o skaičiais skaičiuojant ir imant atominį deguonies skaičių=100,00, vandenilis užims toje eilėje vietą, kuri atsakys jo reikšmei, būtent:

Deguonis . .	100,00	Aliuminis . . .	8,57	Geležis	2,97
Vandenilis . .	30,10	Magnis	3,29	Kalcis	2,81
Silicis	28,52	Natris	3 17	Kalis	2,64

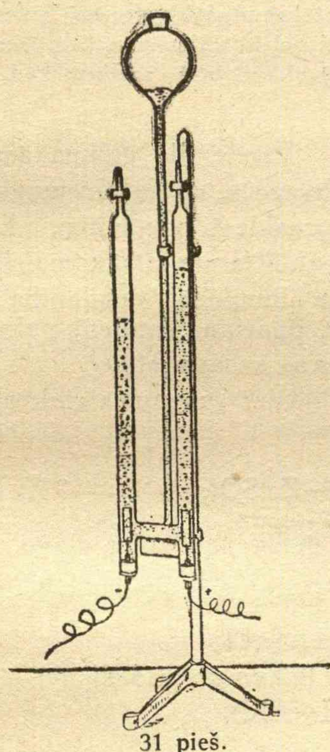
Rūgštys. Esmine sudedamąja visų rūgščių dalimi yra vandenilis. Labiausiai žinomos rūgštys yra šios: druskos rūgštis (HCl. Aq), sieros rūgštis (H_2SO_4 Aq) ir azoto rūgštis (HNO_3Aq); jos yra šitų junginių mišiniai su vandenim.

Druskos rūgštis yra chloro vandenilio dujos, ištirpintos vandeny. Laboratorinė gryna koncentruota druskos rūgštis yra beveik prisotintas chloro vandenilio dujų tirpinys (39 svorio nuošimčiai), kurį šildant, jos dalinai išsiskiria. Paprastoji prekybinė druskos rūgštis yra nešvari ir nekoncentruota. Koncentruota sieros rūgštis yra aliejaus pavidalo skystimas, turįs labai maža vandens. Paprastoji sieros rūgštis turi nuo 6% iki 7% vandens ir, be to, dar kitų nešvarumų. Švari koncentruota azoto rūgštis turi 70% grynosios azoto rūgšties; paprastoji prekybinė rūgštis turi tiktai nuo 52% iki 62% grynosios rūgšties ir, be to, truputį nešvarumų. Acto rūgštis ($C_2H_3O_2H$, Aq) taip pat yra skystimo tirpinys vandeny. Visos „praskiestos" rūgštys turi nuo 90% iki 95% vandens. Tas vanduo paprastai nedalyvauja chemiškosiose rūgščių kitimo reakcijose, ir dėl to nėra rašomas lygtyse.

Pavadinimas „rūgštis" duodamas apribotai junginių grupei, turinčiai nustatytas savybes. Svarbiausiąją esminę tų junginių dalį sudaro vandenilis. Rūgštys be vandens nepraleidžia elektros srovės. Ištirpusios vandeny rūgštys rūgščios ir nudažo mėlyną lakmusą raudonai. Tenka nurodyti dar kitos dvi ištirpintų vandenyje rūgščių savybės: jos praleidžia elektros srovę ir chemiškai skaidosi; jų vandenilis (acto rūgšties tik vienas H atomas) pakeičiamas kaikuriais metalais. **Toji rūgšties dalis, kuri sujungta su vandeniliu, kuris gali būti pakeistas metalais, dažnai vadinama neigiamąja** l i e k a n a. Neigiamosios aukščiau minėtų rūgščių liekanos yra Cl, SO_4, NO_3 ir $C_2H_3O_2$[1].

Vandenilio gavimas elektrolizės būdu. Ištirpinus kokią nors rūgštį vandeny ir įmerkus į tirpinį baterijos vielas, vandenilis išsiskiria ant neigiamosios vielos (katodo), o rūgšties liekana būdama sveika, eina į teigiamąją vielą (anodą), kur, paprastai, vyksta tolimesni chemiški josios pakitimai. Iš tų rūgšties lieka-

[1] „Radikalais" vadinamos atomų grupės, kurios, esant daugeliui chemiškų atmainų, visai nesikeisdamos, pereina iš vieno junginio į kitą; todėl, rūgšties liekana yra taip pat radikalas. Bet įprasta radikalu vadinti toji deguonies rūgšties molekulos dalis, kuri lieka, atskėlus nuo rūgšties OH.


31 pieš.

nos savybių yra kilęs jos pavadinimas — „neigiamoji" liekana. Hofmano aparate (31 pieš.) vandenilis surenkamas U raidės pavidalo vamzdelio gale (piešinio kairėje), iš kur tirpinys išstumiamas, ir kyla į užpakalinį aparato vamzdį. Dešiniajame aparato vamzdelio gale renkasi anodinės dujos. Paėmus bandymui atsakomąją rūgštį, vandenilio dujos tik tada sustos ėjusios iš rūgšties, kai visas rūgšties kiekis bus suskaidytas; grynas vanduo labai menkai tepraleidžia elektros srovę, tad visai rūgščiai suskilus, praktiškai ir elektros srovė nutrūksta. Tačiau neigiamosios liekanos jungimosi su vandenim dėka daugeliu atvejų susidaro vis nauji, praleidžią srovę, junginiai, taigi procesas baigsis tik tada, kai visas vanduo bus sunaudotas. Druskos rūgšties elektrolizėj mes kaip tik turime beveik tipingą pavyzdį aukščiau minėtam atvejui. $HCl \rightarrow H$ (neig. polius) + Cl (teig. polius).

Išsiskyrusios ant teigiamojo poliaus chloro dujos truputį tirpsta vandenyje. Sieros rūgštis skyla tokiomis lygtimis: $H_2SO_4 \rightarrow 2H$ (neig. pol.)$+SO_4$ (teig. pol.); rūgšties liekana SO_4 čia reaguoja su vandenim (žiūrėk išlydymo potencijalo): $SO_4+H_2O \rightarrow H_2SO_4+O$ ir tokiu būdu išsiskiria deguonis; sieros rūgštis vis iš naujo regeneruojasi ir renkasi prie teigiamojo elektrodo.

Tenka dar pabrėžti, kad grynos rūgštys be vandens, kaip ir grynas vanduo, nepraleidžia elektros srovės. Dėl to labai pažymėtinas tas faktas, kad vandens ir rūgšties mišinys tik skaldant rūgštį tepraleidžia srovę; iš to galima spręsti, kad tirpimas nėra grynai fiziškas reiškinys (žiūrėk jonų teorijos).

Manoma, kad vanduo yra elektros srovės suskaldomas, bet iš tikrųjų gryno vandens skaldymas srove dėl menko jo laidumo yra labai lėtas. Destiliuotasis vanduo, kuriame paprastai yra ištirpintos angliarūgštės pėdsakų, geriau praleidžia elektros srovę. Bet praskiesta sieros rūgštis turi, pa-

lyginti su angliarūgšte prisotintu vandenim, tūkstantį sykių geresnį laidumą. Todėl mes galime tuo tarpu vandenį laikyti nelaidininku, nors tam tikrais atvejais (žiūrėk hidrolizės ir elektrovaros jėgų) turi būti paisoma kad ir labai menko vandens laidumo.

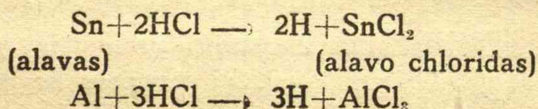
Vandenilio gavimas iš rūgščių. Vandenilio galima gauti iš rūgščių, pakeičiant jį kokiu nors elementu, su kuriuo jungiasi neigiamoji liekana. Rūgštis reikia praskiesti vandenim, kad greičiau eitų reakcija. Vandenilis pakeičiamas atsakomaisiais metalais, kaip antai cinku, geležimi ir aliuminiu. Vandenilis išsiskiria burbulais, metalai ištirpsta ir, išgarinus vandenį, galima gauti metalo junginys su rūgšties liekana sausam stovy.

Tokiu būdu, iš cinko ir sieros rūgšties gaunamas cinkosulfatas:



$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow 2H + ZnSO_4;$$

iš alavo arba aliuminio ir druskos rūgšties gaunamas alavo arba aliuminio chloridas:



$$\underset{\text{(alavas)}}{Sn} + 2HCl \longrightarrow 2H + \underset{\text{(alavo chloridas)}}{SnCl_2}$$

$$Al + 3HCl \longrightarrow 3H + AlCl_3$$

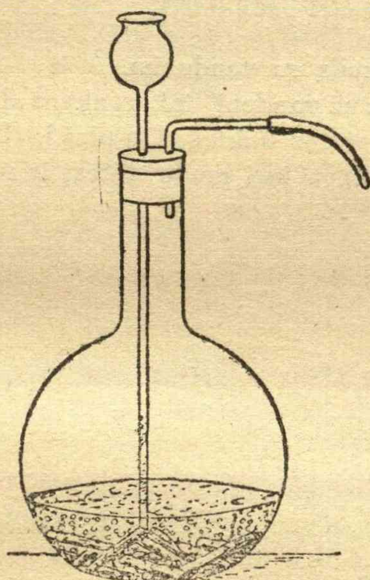
Šiose reakcijose vanduo nesikeičia, bet jo buvimas būtinas.

Mažiems vandenilio kiekiams gauti vartojamas aparatas (32 pieš.), kuris susideda iš kolbos su piltuvėlio pavidalo vamzdžiu, pro kurį įpilama rūgštis, ir kuris tuo pačiu kliudo orui įsiskverbti.

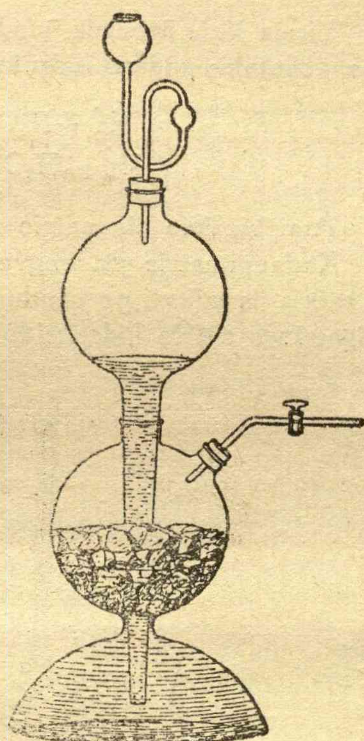
Kippo aparatu (33 pieš.) galima pasigaminti ir didesnių vandenilio dujų kiekių ir dar jų srovė reguliuoti. Jeigu uždarysime laiduką (pervagį, arba kraną) ir tokiu būdu pertrauksime vandenilio dujų srovę, tai rūgštis tuojau bus išstumta iš vidurinio rutulio dujų spaudimu, kurių dar vis išsiskiria; rūgštis kyla į viršutinį rutulį, ir reakcija sustoja.

Gana ryškiai galim atskirti iš atskiestų rūgščių išstumiančius vandenilį metalus nuo tokių metalų, kurie tos savybės neturi, kaip antai: gyvsidabris, sidabras ir auksas (žiūrėk metalų įtempimo eilės).

Cinko arba geležies kontaktas su neaktingu metalu, kaip ir platina, pagreitina metalo reakciją su rūgštimi. Panašus metalų grupavimas sudaro tam tikrą eilę, kurių veikimas pareina nuo abiejų metalų vietos eilėje (žiūrėk tirpimo spaudimo).

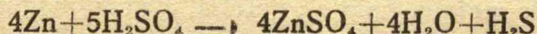


32 pieš.



33 pieš.

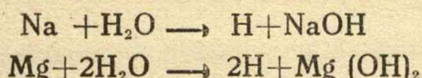
Bevandenė rūgštis į metalą nereaguoja arba reakcija vyksta kitokiu būdu. Sausas, dujinis arba suskystintas chloro vandenilis į cinką beveik visai nereaguoja. Taip pat cinkas, esant žemai temperatūrai, neveikia koncentruotos sieros rūgšties, tačiau, esant aukštai temperatūrai, sieros rūgštis susiskaido, ir dalis jos atsigaivina.



$$4Zn + 5H_2SO_4 \longrightarrow 4ZnSO_4 + 4H_2O + H_2S$$

Vandenilio gavimas iš vandens. Visi metalai, kurie veikia atskiestas rūgštis, taip pat pavaduoja ir vandens vandenilio atomą. Kalis ir natris sudaro elementų grupę, kurie labai smarkiai reaguoja į atskiestas rūgštis; jie suskaldo net šaltą vandenį, išskirdami vandenilį. Magnis ir cinkas veikia vandenį tik esant 100°; ši reakcija pagreitinama kitų metalų kontakto dėka. Jeigu imsime geležį, nikelį, cinką arba magnį smulkių miltelių pavidalu ir tokiu būdu padidinsime jų paviršių, tai metalų veikimą vandens galėsime pastebėti net šalty.

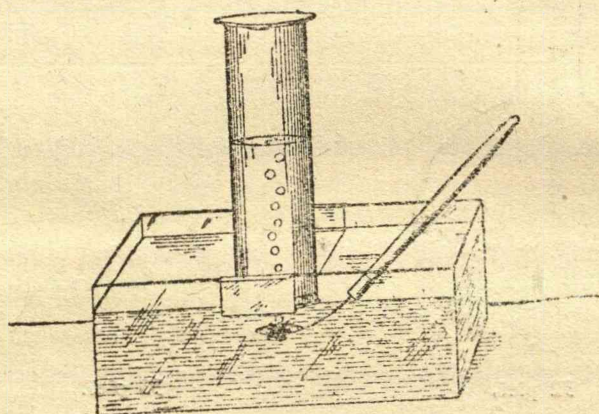
Visais šiais atvejais vandens vandenilis pavaduojamas ne visas. Metalas sudaro hidroksidą, pav.:



$$Na + H_2O \rightarrow H + NaOH$$
$$Mg + 2H_2O \rightarrow 2H + Mg(OH)_2$$

Paaiškinsime čia natrio reakciją su vandenim.

Kadangi natris yra lengvesnis už vandenį tai, renkant dujas, reikia jis laikyti po vandenim vielos tinklely (34 pieš.). Čia pasigaminęs natrio hidroksido tirpinys turi muilo glitesį ir nu-

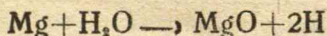


34 pieš.

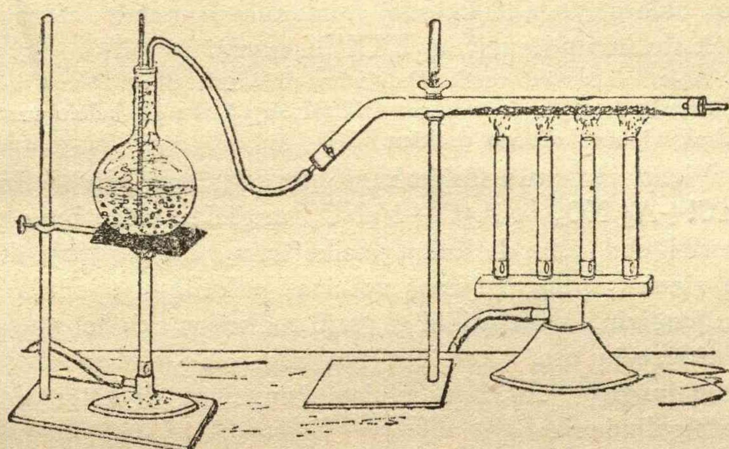
dažo raudoną lakmusą mėlynai. Ši spalvinė reakcija priešinga rūgščių reakcijai. Medžiagos, turinčios tokias savybes, vadinamos **šarmais.** Išgarinę tirpinį, galėsime gauti šį natrio hidroksidą baltos kietos medžiagos pavidalu.

Daugelis metalų, kaip a.: geležis, cinkas, magnis, raudonai įkaitinti, smarkiai reaguoja į vandens garus. Metalas yra įdedamas į stiklo vamzdelį ir stipriai pakaitinamas (35 pieš.). Pro vieną vamzdelio galą leidžiami vandens garai, pro antrą — išeina vandenilis.

Visi metalų hidroksidai, išskyrus kalio ir natrio hidroksidus, raudonai įkaitintoj temperatūroj skaidosi į metalo oksidą ir vandenį ; tokiu būdu, šiuo atveju, pasigamina, be vandenilio, ir metalų o k s i d a i :



$$Mg + H_2O \rightarrow MgO + 2H$$



35 pieš.

Geležis šiose sąlygose virsta magnetiniu oksidu Fe_3O_4:



$$3\,Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 8H$$

Patikrinamosios reakcijos. Rūgšties arba šarmo tirpinio veikimai (plg. aukšč.) į lakmusą yra chemiškų patikrinamųjų reakcijų pavyzdžiai. Net visai nežymus stipriai dažančio lakmuso tirpinio kiekis reaguoja į atitinkamai mažą tikrinamojo rūgšties arba šarmo tirpinio kiekį. Reakcijos produktas įgauna tokią aiškią, pobūdingą spalvą, kad tuojau galima spręsti, kas tirpiny yra — šarmas, ar rūgštis. Chemikas stengiasi surasti tos rūšies pažinimo reakcijų įvair. medžiagoms, kad jomis galėtų pažinti nežinomos sudėties medžiagas. Tokia patikrinamąja reakcija gali būti kiekviena kūno savybė, kuri taip krinta į akis, jog ja galima surasti ir labai maži medžiagos kiekiai. Taip antai, angliarūgštės nusodinimas kalciu; pridėję kalcio vandens, galime įrodyti angliarūgštės buvimą (žiūr. 33 pusl.).

Kiti būdai vandeniliui gauti. Atskirais atvejais vandenilio galime gauti, pašildę natrio šarmą su aliuminio pjuvenomis; čia aliuminis tirpsta ir virsta natrio aliuminatu:

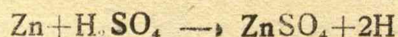
$Al + NaOH + H_2O \longrightarrow NaAlO_2 + 3H$. Taip pat gaunamas vandenilis pašildžius cinko miltelius su sausu natrio hidroksidu; drauge pasigamina ir natrio cinkatas:

$Zn + 2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + 2H$. Be to, vandenilio galime gauti, elektrolizuodami metalų druskų tirpinius. Pav., leidžiant elektros srovę pro natrio chlorido tirpinį, išsiskirs ant

anodo chloras, o ant katodo vandenilis ir natrio hidroksidas (žiūrėk skilimo potencijalų, XXXVII skyr.).

Apie tolimesnius vandenilio gavimo būdus iš silicio ir natrio šarmo (XXX skyr.), iš anglio ir vandens (XXVII skyr.) arba iš kalcio vandenilio (XXIV skyr.) bus kalbama paskiau.

Vieno elemento išstūmimas (pavadavimas kitu). Reakcija $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$ augščiau mūsų buvo pavadinta dvigubu, arba dvilinku, pasikeitimu. Čia reaguoja du junginiu viens į antrą, ir, jiems veikiant pakaitomis, susidaro du nauju junginiu. Vandeniliui gi gauti reakcijos skiriasi nuo aukščiau išdėstytų tuo, kad ten reaguoja tik **vienas elementas į vieną junginį**, susidaro naujas junginys, ir kitas elementas atsipalaiduoja:



$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + 2H$$

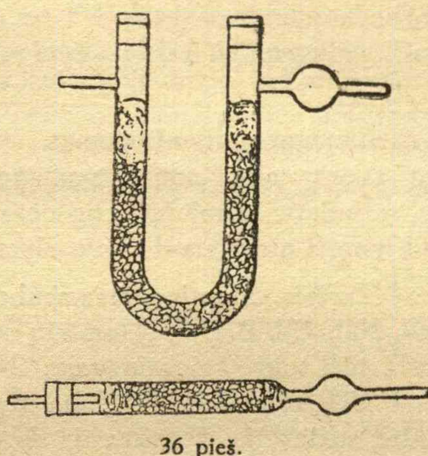


$$Zn + 2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + 2H$$

Taigi ir sakoma, kad cinkas čia **išstumia**, arba **pavaduoja**, vandenilį.

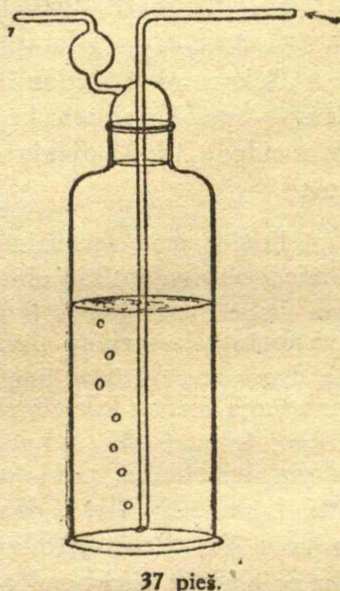
Dujų valymas. Gautas kuriuo nors aukščiau aprašytu būdu vandenilis dar nėra švarus; jis yra sumišęs su vandens garais ir kitais nešvarumais, kaip a. sieros vandeniliu ir arseno vandeniliu, kurie atsiranda veikiant rūgštims cinko priemaišas. Jei rūgštis laki, tai vandenilio dujos turės priemaišose ir rūgšties garų. Daugeliui tikslų reikia žinoti, kurių dujose yra nešvarumų ir kurios jų pašalinimo priemonės.

Dujos išvalomos nuo vandens garų leidžiant pro kalcio chloridą arba koncentruotą sieros rūgštį, kuri godžiai sugeria drėgmę. Daugiausia vartojami kalcio chlorido pripildyti vamzdžiai, kuriuos vaizduoja 36 pieš.; kalcio chlorido vietoje galima šis vamzdis pripildyti ir pemzos gabaliukų, prisotintų sieros rūgštimi. Valant dujas sieros rūgštimi, galima naudotis ir plaujamąja bonka (37 pieš.). Norėdami rūpestingai dujas išdžiovinti, leidžiame jas pro tokį vamzdį, kuris yra pripildytas fosforo rūgšties anhidrido ir stiklo vatos ar stiklo perlų. Reikia žiūrėti, kad nebūtų vartojamos tokios džiovinamosios priemonės, kurios pačios reaguoja į dujas. Juo ilgiau dujos būna kontakte su džiovinamosiomis priemonėmis, juo tobūlesnis valymo laipsnis. Tik naujai gautos dujos dažnai turi taip pritraukusios prie savęs skysčių daleles arba kietus nešvarumus, kurių net ir skystos valymo priemonės nesulaiko. Norint pašalinti tuos nešvarumus ir drėgmę, dujos reikia leisti pro vatos sluoksnį.


36 pieš.

Valentingumas. Daugelio chemiškų junginių sudėtis suprasti žymiai palengvėja, įvedus valentingumo sąvoką. Aliuminio, alavo ir natrio chloridai išreiškiami formulomis $AlCl_3$, $SnCl_2$ NaCl.

Iš 24 pusl. lentelės matome jog 9,03 aliuminio dalys jungiasi su ekvivalentiniu chloro kiekiu, vadinasi, 35,46 gr. Jei atominis aliuminio svoris būtų 9,03, tai jį simboliškai išreikštume Al, o jo chloridą—AlCl. Bet, iš tikrųjų, atominiu aliuminio svoriu buvo priimtas kitas skaičius, kuris lygus trigubam ekvivalentiniam svoriui, t. y. 27,10; ir tada Al simbolis lygus šiam skaičiui. Ekvivalentinis chloro svoris lygus atominiam jo svoriui. Todėl, aliuminio chloro formuloj, ekvivalentiniams santykiams nustatyti, turi vienam Al atsakyti 3Cl, tokiu būdu, aliuminio chlorido formula bus $AlCl_3$. Taigi, iš to mums aišku, kad ši mūsų priimtoji simbolinė Al reikšmė tinka visiems aliuminio junginiams. Atominis svoris turi tris ekvivalentus, ir jungiasi visuomet su trimis kitų elementų ekvivalentais. Šį faktą mes išreiškiame, sakydami, jog atominio aliuminio svorio valentingumas yra trys arba paprasčiau: aliuminis yra **trivalentis.**


37 pieš.

Ekvivalentinis alavo svoris yra 59,5; atominis jo svoris — 119; vandinas, atominis alavo svoris turi du alavo ekvivalentu, ir dėl to jungiasi su dviem kurio nors kito elemento ekvivalentais. To dėliai alavo junginys su chloru išreiškiamas $SnCl_2$. Taigi, alavas yra d v i v a l e n t i s. Natrio ekvivalento

svoris ir atominis svoris 23, todėl natrio chloridas turi sudėtį NaCl. Elementai, kurių atominiai svoriai tolygūs ekvivalentiniams jų svoriams, vadinasi **vienvalenčiai.**

Elemento valentingumas galima apibrėžti **ekvivalentinių svorių skaičiumi atominiame svory:** tas skaičius nurodo, su keletu atominių kurio nors vienvalenčio elemento svorių gali jungtis atominis duotojo elemento svoris.

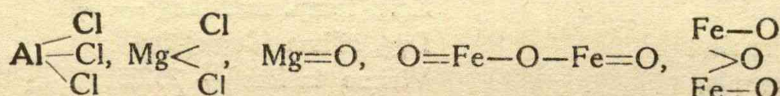
Kartais valentingumas simboliškai taip **ženklinamas:** Al^{III}, Sn^{II}, Na^{I}, Cl^{I}, Br^{I}. Atominių svorių lentelės elementai (24 pusl.) turi tokį valentingumą: O^{II}, Cu^{II}, S^{II}, Hg^{II}, H^{I}, Fe^{II}, Mg^{II}, C^{IV}. Šios lentelės dėka mes lengvai galime junginių formulas sustatyti. Dvivalentis deguonis jungiasi, pav., su dviem atominiais vienvalenčio elemento svoriais kaip vandens formuloj $O^{II}H_2$ (vanduo) arba su vienu atominiu dvivalenčio elemento svoriu kaip $O^{II}Sn^{II}$ (alavo monoksidas), $O^{II}Hg^{II}$ (gyvsidabrio oksidas), $O^{II}Cu^{II}$ (vario oksidas), $O^{II}Mg^{II}$ (magnio oksidas). Anglis, būdamas keturvalentis, jungiasi su $4Cl^{I}$ arba $4H^{I}$, sudarydamas $C^{IV}Cl^{I}_4$ (anglio tetrachloridas) ir $C^{IV}H^{I}_4$ (metanas); anglis taip pat jungiasi su $2O^{II}$ arba $2S^{II}$, sudarydamas $C^{IV}O_2{}^{II}$ (anglio dijoksidą) ir $C^{IV}S_2{}^{II}$ (sieros anglį arba anglio sulfidą). Anglis, susijungęs su trivalenčiu elementų, kaip antai aliuminiu, turės formulos sudėtį $C_3{}^{IV}Al_4{}^{III}$, čia yra susijungę lygūs abiejų elementų ekvivalentų skaičiai.

Išskyrus kai kurias išimtis, — apie jas bus kalbama paskiau, — mes šiuo metodu gauname formulas visų junginių, kurie susideda tik iš dviejų elementų (vadinamieji dvinariai junginiai).

Ikišiol mes nustatinėjome elemento valentingumą, remdamiesi ekvivalentinių elementų junginio santykių sąvoka. Tačiau dažnai vartojamas ir antras metodas elemento valentingumui nustatyti — vieno elemento pavadavimas kitu. Kai Al veikia druskos rūgštis ir jungiasi su 3Cl (žiūrėk 52 pusl.), tai jis pavaduoja 3H, su kuriais pirma buvo sujungti 3Cl. Tokiu būdu, Al yra tolygus 3H, o kadangi vandenilis yra vienvalentis, tai Al yra trivalentis. Dėl tos pačios priežasties cinkas (Zn) turi būti dvivalentis elementas, nes vienas atominis jo svoris pavaduoja 2H. Pasinaudodami tuo, kas buvo išdėstyta anksčiau, mes prieiname tokį bendrą valentingumo apibrėžimą: **atominio duotojo elemento svorio valentingumas yra atominių vandenilio**

arba kurio kito vienvalenčio elemento svorių skaičius, su kuriuo atominis duotojo elemento svoris jungiasi arba jį pavaduoja.

Valentingumo formulose dažnai ženkliname, rašydami tarp elementų junginio brūkšnius. Brūkšnių skaičius ties elemento simboliu rodo jo valentingumą. Pav., K — Cl yra dviejų vienvalenčių elementų junginys. Daugvalenčių elementų junginių pavyzdžiai yra:



Taip išreikštos formulos vadinasi **struktūrinės formulos.**

Radikalų valentingumas. Turime pakalbėti apie tokių junginių valentingumą, kurie turi daugiau kaip du elementu. Ištirpinus cinką praskiestoj sieros rūgšty —



grupė SO_4 sveika pereina iš junginio su 2H į junginį su Zn; iš to sprendžiame, kad liekana SO_4, būdama sveika, yra dvivalentė. Iš tikrųjų, ši liekana yra visuose sulfatuose, kaip antai: Ag_2SO_4, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$; vykstant reakcijoms, SO_4 grupė dažnai pereina iš vieno junginio į kitą; taigi ji santykiuoja kaipo dvivalentis elementas. Iš valgomosios druskos reakcijos su sidabro nitratu sprendžiame, kad liekana NO_3 yra vienvalentė. Taip pat iš junginių $CaCl_2$ ir Ca $(OH)_2$ sudėties aiškiai matome, jog jų liekana OH (hidroksidas) yra vienvalentė.

Kintamasis valentingumas ir išimtys. Kaikurie elementai turi keletą įvairių valentingumų. Atominiai tokių elementų svoriai sudaro pastovius junginius su įvairiais ekvivalentiniais kito elemento skaičiais. Šį faktą mes jau minėjome, nes jį liečia kartotinių santykių dėsnis (20 pusl.). Pav., vienas atominis alavo svoris su chloru sudaro du skirtingu junginiu $Sn^{II}Cl_2$ (alavo dichloridas ir $Sn^{II}Cl_4$ (alavo tetrachloridas). Tokiu pat būdu alavas santykiuoja su kitais elementais, tad mes ir turime eilę dvivalenčio alavo junginių (SnO, $SnBr_2$) ir atitinkamą eilę keturiavalančio alavo junginių (SnO_2, $SnBr_4$). To dėliai elementas, turįs du skirtingu valentingumu, sudaro dvi junginių eili. Apie nomenklatūrą, kuri yra vartojama šiomdviem junginių eilėm at-

skirti, buvo jau kalbėta (34 pusl.). Paprastai, elementas, pereidamas iš vieno junginio į kitą, savo valentingumo nekeičia; bet kaikurie elementai, pav., alavas, gali valentingumą pakeisti. Progai atsitikus, mes prie to dar grįšime (žiūrėk chloro gavimo).

Fiziškosios vandenilio savybės. Svarbiausias vandenilio savybes matome šioj lentelėj:

Bespalvis,	Krit. temp. maždaug — 241°
Beskonis,	Lyg. šilima (dujos) 3,4
Bekvapis,	Virimo taškas — 252,5°
Tankumas (oras=1) 0,0695,	Lydymosi taškas (58 mm.) — 257°
Litro svoris 0,08987 gr.	Tirpimas vandenyje: 1,9 tūris 100-me tūrių (14°).

Vandenilis yra 14,5 sykio lengvesnis už orą, todėl jis ore kyla aukštyn ir vartojamas aerostatikai. Lyginamoji jo šilima yra bemaž 17 sykių didesnė už lyginamąją deguonies šilimą (0,2). Iš visų dujų vandenilis turi didžiausią šilimos laidumą. Viela, kuri ore elektros srove įkaitinama baltai, vandenilio atmosferoj nuo tokios pat srovės vos raudonai teįkaitinama. Vandenilis buvo suskystintas Devar'o (1898). Skystas vandenilis bespalvis ir, garuodamas retoje erdvėje, sušąla į kietą, bespalvį kūną. Visos dujos, išskyrus hėlį, skysto vandenilio apsuptame inde lengvai kietėja.

Daugelis metalų grynai mechaniškai absorbuoja (sugeria). didelį vandenilio kiekį. Vienas karštos geležies tūris absorbuoja 19 vandenilio tūrių. Panašiomis sąlygomis auksas absorbuoja 46 vandenilio tūrius, smulkių miltelių pavidalo platina — 50, paladis — 502. Esant palankioms sąlygoms, paladis absorbuoja net 873 vandenilio tūrius. Sidabras vandenilio visai neabsorbuoja. Ar vandenilis sudaro su paladžiu junginį, dar nėra galutinai išspręsta.

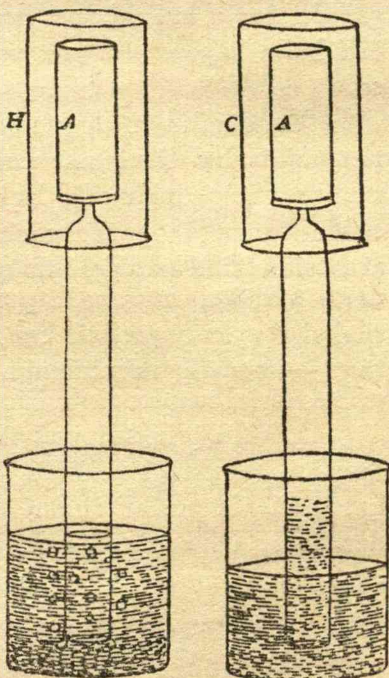
Difuzija. Paimsime indą, kuris perskirtas sienele į dvi dali; vienoj indo daly yra dujų, o antroji tuščia. Sienelę ūmai pašalinus, dujos akimirksniu išsiplės visame inde lygiai. Šio išsiplėtimo priežastis nėra svorio jėga, nes jis vyksta aukštyn ir žemyn vienodu greitumu. Tokį pat reiškinį pastebime kasdieniniame gyvenime, kai mes atkemšame būtelį, kurs yra pri-

pildytas maloniai kvepiančių kvepalų: išsiskyrę kvepalų garai pasklinda visomis kryptimis; tuo įsitikinti galime pagal kvapą. Šis pavyzdys rodo, jog dujos išsiskleidžia oro pripildytoj erdvėj taip kaip ir tuščioj; bet ore jos plečiasi lėčiau. Šį reiškinį vadiname **difuzija.** Esant vienodoms sąlygoms, kiekvienos dujos turi pastovų difuzijos greitį; didžiausią iš visų dujų difuzijos greitį turi vandenilis.

Įvairių dujų tarpusavio difuziją ir jos neparėjimą nuo sunkumo įrodo toks bandymas. Ant cilinderio, pripildyto anglio dijoksido, užvožiame kitą cilinderį, turintį oro, ir glaudžiai juodu vieną prie antro pristatome. Nors anglio dijoksidas pusantro karto sunkesnis už orą, tačiau po kelių minučių dujų sudėtis bus vienoda abiejuose cilinderiuose. Kalkių vandeniu galime lengvai įrodyti anglio dijoksido buvimą viršutiniame cilindery.

Dvejopų dujų, akyto molio cilinderiu perskirtų, difundavimo greitis įvairus.

Kairėj akytas cilinderis A (38 pieš.) yra pripildytas oro ir sujungtas ilgu vamzdžiu, kuris įmerktas į vandenį. Apgaubus molio cilinderį stikliniu vandenilio pripildytu cilinderiu H, pro vandenį ims greitai skirtis dujų burbulai. Tai įvyks dėl padidėjusio spaudimo akyto cilinderio viduj. Kol cilinderis A buvo oro apsuptas, difuzijos greitis iš lauko į vidų ir atžagariai buvo vienodas, ir todėl spaudimas viduj nesikeitė. Tenka pastebėti, jog oras čia anaiptol nėra ramiam stovy, bet judėjimas vyksta vienodai abiem kryptim. Apgaubus cilinderį vandenilio atmosfera, vandenilis skverbsis į cilinderį greičiau, negu oras laukan, ir to dėliai susidarys stipresnis spaudimas.



38 pieš.

Cilinderis A 38 pieš. dešinėj yra apsuptas anglio dijoksido pripildytu stiklu C (oro tankumas=1, anglio dijoksi-

do=1,53). Šiuo atveju oras skverbiasi laukan greičiau, negu anglio dijoksidas į akyto cilinderio vidų; spaudimas viduj sumažėja, ir vanduo kyla aukštyn.

Tikslūs matavimai rodo, kad juo lengvesnės dujos, juo greičiau jos difunduoja. **Difunduoją dujų kiekiai yra atvirkščiai proporcingi ketvirtainei šakniai iš dujų tankumų.** Vandenilis ir oras difunduoja santykiu $\sqrt{1} : \sqrt{0,0695}$, arba 3,8 : 1 Orui ir anglio dijoksidui yra santykis $\sqrt{1,53} : \sqrt{1}$, arba 1,24 : 1.

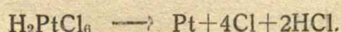
Chemiškosios vandenilio savybės. Ore arba gryname deguonyje vandenilis sudega silpna mėlyna liepsna į vandenį, kuris kondensuojasi lašais ant laikomo viršum jo šalto indo sienelių. Nors liepsna silpnai šviečia, vis dėlto ji yra labai karšta, kad net ir platina joje lydosi. Uždarytoj erdvėj ji gali pasiekti temperatūrą per 2500°. Sumaišius vandenilį ir deguonį atsakomai pritaikintoj degykloj ir palietus mišinio liepsną gabalu degtų kalkių, jos, liepsnos paliestoj vietoj, švitės skaisčiai balta liepsna; tai yra vadinamoji Drummond'o kalkių šviesa.

Vandenilio ir deguonies mišinys paprasta temperatūra reaguoja labai lėtai; net keleriems metams praslinkus, negalima įrodyti jų jungimosi. Bet, jeigu mes dujų mišinį užlituotame stiklo vamzdyje pašildysime iki 300°, tai po kelių dienų pastebėsime, kad nedidelė dujų dalis virto vandenim. Esant 518°, dujos visiškai susijungia per keletą valandų. Suteikus 600°, reakcija vyksta greitai, bet dar be sprogimo, o 700° temperatūra — beveik akimirksniu. Todėl šis dujų mišinys, paliesdamas šviesiai raudonai įkaitintą kūną, sprogsta.

Minėtieji faktai pažymi temperatūros įtaką reakcijos greičiui. Kadangi reakcijų greitis, mažinant temperatūrą kaskart 10°, vis pusiau sumažės, tai paprastąja temperatūra vandenilio ir deguonies dujos galės susijungti tiktai po tūkstančių milijonų metų. Tokiu būdu, dujų inertingumas šaltam stovy aiškinamas temperatūros įtaka.

Vandenilio ir deguonies jungimąsi pagreitina labai susmulkinta platina[1], šias dujas paliesdama. Reakcijos šilima pakelia

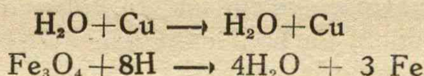
[1] Patogiausia platina gauti, įmerkus asbestą į skiedinį platinos chloro vandenilio rūgšties ir pašildžius jį liepsnoj. Asbesto plaušai apsidengia plonu metalo sluoksniu:



$$H_2PtCl_6 \longrightarrow Pt + 4Cl + 2HCl.$$

kaimyninių dujų dalelių temperatūrą ir žadina viso dujų mišinio sprogimą. Platina čia yra katalizatorium (37 pusl.) ir pati nesikeičia; ji smarkiai didina labai silpną šaltų dujų reakcijos greitį.

Vandenilis betarpiškai jungiasi tiktai su nedaugeliu elementų — su deguonimi, chloru, floru ir ličiu. Jis jungiasi greitai. Kai deguonis ar chloras sujungti su kitais elementais, tai vandenilis sugeba juos iš jų junginių išstumti. Pav., pašildžius vario arba geležies oksidą vamzdyje, pro kurį leidžiama vandenilio srovė, vandenilis jungiasi su deguonimi, sudarydamas vandenį, o metalas atsipalaiduoja. Šie procesai vyksta tokiomis lygtimis:



$$H_2O + Cu \longrightarrow H_2O + Cu$$

$$Fe_3O_4 + 8H \longrightarrow 4H_2O + 3\ Fe$$

Čia vandenilis yra oksiduotas, ir metalo oksidas redukuotas (atgaivintas) (35 pusl.)

Netaisyklingas žodžio „gimininguinas“ vartojimas chemiškiems procesams aiškinti. — Chemijoje įprasta sakyti, kad tokios reakcijos, kaip magnetinio geležies oksido atgaivinimas, „aiškinamos“ tuo, kad vandenilis turi didesnį palankumą, arba gimininguinų, jungtis su deguonimi negu geležis, to dėliai jis išstumia geležį ir jungiasi su deguonimi. Nors šis aiškinimas atrodo įtikinamas, bet jis nemoksliškas. Kalbėdami apie įvairius vandenilio gavimo būdus, mes minėjome ir garų veikimą geležies (55 pusl.) 3 $Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O + 8H$. Pagal aukščiau išdėstytą aiškinimą turėtumėm pasakyti, jog vandenilio gimininguinas deguoniui mažesnis negu geležiai, ir todėl vandenilis atsipalaiduoja, ir pasigamina geležies oksidas. Bet, šis paaiškinimas visai prieštarauja geležies oksido skaidymo aiškinimui. Abu aiškinimu negali būti teisingu; juodu yra pagrįstu neteisingu spėliojimu, kad vieno elemento pavadavimas kitu elementu esąs įrodymas didesniam gimininguinui trečiam elementui. Kol mes nėsame išdėstę tikslaus gimininguino matavimo metodo, tol vengsime, kiek galėdami, vartoti žodį „gimininguinas“.

Katalizatorių veikimas taip pat yra šio klaidingo spėliojimo sugriovimas. Nedidelio platinos kiekio įdėjimas į deguonies ir vandenilio mišinį negali padidinti šių elementų energijos ir taip pat negali padidinti jų

jungimosi palankumo. Tačiau, platinos įtaka reakcijos greitis kyla beveik nuo nulio iki didžiausio smarkumo, net iki sprogimo. Chemiškųjų procesų kryptis ir greitis pareina nuo kitų veiksmų, o ne nuo giminingumo (žiūrėk chemiškos pusiausvyros).

Tokių chemiškųjų reakcijų greitumo pakilimas nereikalauja energijos eikvoti, tuo tarpu traukinio ar laivo greičio padidėjimas reikalingas daug energijos. Kadangi katalizatorius po reakcijos lieka nepakitęs, tai ši medžiaga teoriškai nereikalauja jokių išlaidų; vadinas, produktų pasigaminimo greičio padidėjimas gaunamas veltui. Kontaktinis sieros rūgšties ir amonijako gaminimo būdas iš azoto ir vandenilio (bus toliau) gali būti pavyzdžiu; pramonė šiuo dalyku ir naudojasi.

Pratimai. Kokio valentingumo yra neigiamosios fosforo (34 pusl.) ir acto rūgščių liekanos? Kokios turi būti formulos tokių junginių: kalcio fosfato, vario acetato, aliuminio fosfato, geležies (2) karbonato, geležies (2) sulfato, vario chlorido?

2. Kokio valentingumo yra fosforas fosforo rūgšties anhidride? (57 pusl.).

3. Nustatyti metalų ir liekanų valentingumas šių junginių: $Pb(NO_3)_2$, $Ce(SO_4)_2$, KCl, $KMnO_4$ (Kalio permanganatas).

4. Parašyti geležies(2) ir geležies (3) oksidų, geležies (2) ir geležies (3) nitrato, alavo (2) ir alavo (4) sulfido formulos.

5. Parašyti lygtys:

a) redukcijos švino dijoksido(PbO_2) vandeniliu,

b) aliuminiui veikiant šaltą vandenį ir garus, esant raudonai įkaitintai temperatūrai.

VII skyrius.

Vanduo.

Gamtoje vandens turim milžiniškus kiekius, ir dėl to jis yra viena žinomiausių medžiagų. Jis gamtoje turi tokios didelės reikšmės, jog galima laikyti svarbiausiu chemiškuoju junginiu. Jūros pridengta bemaž trys ketvirčiai žemės ploto. Taip pat dideli vandens kiekiai glūdo gyvulių ir augalų organizmuose ir turi jiems esminės reikšmės.

Gamtos vanduo. Gamtos vanduo turi labai įvairius kiekius pašalinių medžiagų.Jūros vanduo turi apie 3,6% ištirpusių kietų medžiagų, o lietaus vanduo yra švariausias gamtos vanduo. Tačiau ir jis turi pašalinių priemaišų, ypač ištirpusio oro deguonies ir azoto; jį pašildžius, ant indo sienelių išsiskiria dujų burbulai. Išgarinus didesnį lietaus vandens kiekį, liekanoje randama, be dulkių, ir kaikurių medžiagų krištolų, pavyzdžiui amonio nitrato. Vanduo, turįs ištirpusio kalio sulfato, kalcio karbonato ir magnio junginių, vadinasi **kietas.** Kitos vandens rūšys turi geležies junginių arba putodamos išleidžia angliarūgštę. Tokie vandenys vadinami mineraliniais. Visas šias medžiagas vanduo tirpina, bekeliaudamas žemės paviršium arba žemėje. Naminiame ūkyje vartojamas vanduo tiriamas, nustatyti jo priemaišų kiekiui, nes jos sudaro jo kietumą, ir organiškajai substancijai, kuri paprastai būna nutekamuosiuose vandenyse. Pavojinga ne pati organiškoji substancija, bet puvimo ir ligų bakterijos, kurių joje gali atsirasti. Užnuodijus tokiu vandeniu virškinamąjį traktą, galima spręsti, ar tokių bakterijų esama, ar ne.

Vandens valymas. Vanduo turi dvi pašalinių medžiagų rūši—ištirpintų ir suspenduotų substancijų. Joks vanduo nėra laisvas nuo šių nešvarumų. Chemijos laboratorijoje vartojamas destiliuotas vanduo, kuris yra šiek tiek švaresnis, bet paprastai šis švarumas esti netobūlas. Atliekant destiliaciją platinos aparate, galima gauti labai švarus vanduo. Bet, būdamas labai geras tirpiklis, vanduo tyras gali būti tik trumpą laiką. Net paprastojo stiklo vandenyje tirpsta pastebimas kiekis. Vandens švarumas lengva nustatyti, matuojant jo pasipriešinimą elektros srovei. 1 mm. ilgumo cilinderis švariausio vandens turi didesnį pasipriešinimą elektros srovei, negu lygaus skerspjūvio vario viela tokio ilgumo, kad ja būtų galima tūkstantį sykių apjuosti žemės pusiaujas. Tačiau šiam, kad ir švariausiam, vandeniui tik keletą minučių pabuvus ore arba paliečiant stiklo indą, jau prisimaišo gerai praleidžiančių srovę nešvarumų, ir vandens pasipriešinimas žymiai mažėja.

Suspenduotieji nešvarumai paprastai iš vandens pašalinami košiant **(filtruojant)**. Laboratorijoje tam tikslui vartojamas neklijuotas popierius, kurio skylutės tokios menkos, kad sulaiko suspenduotąsias dalis. Dažnai šiems tikslams vartojamas sieranaugės (kolčedano) ir smėlio koštuvis (filtras). Naminiame ūkyje naudojamasi Pasteur'io koštuviu; jame savasis spaudimas verčia vandenį prasiskverbti pro uždaryto neglaziruoto vamzdžio poras (skyleles). Koštuviai turi būti dažniau valomi, kad ant jų nesusikauptų organiškos arba pūvančios medžiagos, nes kitaip jie virsta bakterijų lizdais, ir vandens nešvarumas ne mažėja, bet didėja.

Ištirpintoms medžiagoms nuo vandens atskirti, reikia jis destiliuoti; į destiliatą gali pereiti tiktai dujos arba lakios medžiagos, kurios gali būti vandeny ištirpusios.

Fiziškos vandens savybės. Žiūrėdami į baltą daiktą pro storą vandens sluoksnį, matome, kad vanduo yra mėlynos arba žalsvai mėlynos spalvos. Esant spaudimui 760 mm., tarp 0^{0} ir 100^{0} vanduo yra skystis. Žemiau 0^{0} jis pasidaro kietas, o aukščiau 100^{0} jis virsta dujomis. Iš visų chemiškųjų medžiagų vanduo daugiausia vartojamas, ir to dėliai chemikas turi gerai susipažinti su jo savybėmis. Van-

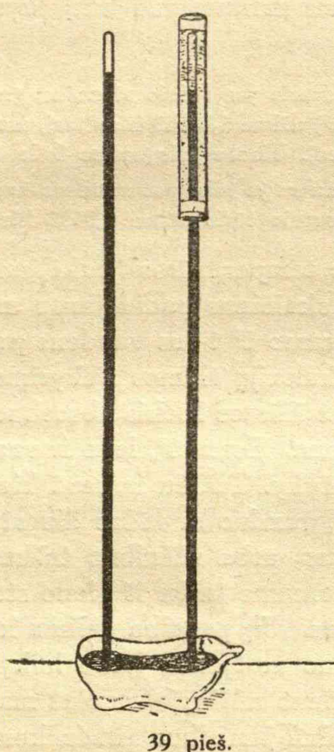
duo taip pat yra tipingas skystis, kuris skiriasi nuo kitų skysčių tiktai kai kuriomis savybėmis.

Vieno kūbinio centimetro 4°C vandens svoris yra svorio vienetas, gramas. Vienas kilogramas vandens 0° (nulio t-ra) užima 1,00013 litro tūrį, arba 0,13 cm.³ daugiau, kaip 4° (-rių laipsnių t-ra). Vienas kilogramas ledo 0° užima 1,09083 litro tūrį, arba 90,7 cm.³ daugiau negu toks pat vandens svoris. Tokio pat vandens 100° temperatūros svorio tūris užima 1,0432 litro.

Ledas. — Vieno gramo vandens temperatūros pakėlimui arba pažeminimui 1° atsako kalorijų skaičiaus padidėjimas arba sumažėjimas vienetu. Bet vieno gramo 0° t-ros vandens pavirtimas 0° t-ros ledu surištas su 79 kalorijų šilimos išskyrimu. Vienam gramui ledo tirpstant, toks pat šilimos kiekis absorbuojamas. Jis vadinamas **ledo tirpimo šilima.** Esant 0°, ledo ir vandens mišinys gali būti betkokiam santyky. Tačiau ir bent kiek temperatūrą pakėlus arba pažeminus, vanduo ar ledas dingsta. Ši temperatūra vadinasi **tirpimo taškas,** arba **užšalimo taškas.** Medžiagos, kurios yra **tokiame pereinamame taške** iš vieno stovio į kitą, chemijoje dažnai vartojamos. Jų pagalba galima kitos medžiagos ar jų sistėmos matavimo ar tyrimo laiku laikyti pastovioj temperatūroj. Ledo ir vandens mišinyje, nuolat maišomame, temperatūra bus tiksliai 0°, kol jame bus abudu komponentu (ledas ir vanduo).

Garai ir garų stangrumas. — Esant atmosferos spaudimui, vanduo 100° temp. smarkiai virsta garais, bet jis taip pat išgaruoja ir žemesnėse temperatūrose, ir net būdamas ledo pavidalu. Garų koncentracija skysčio paviršiuje kiekvienai temperatūrai yra tiksliai nustatyta. Ji geriausiai apibrėžiama garų koncentracijai tiesiai proporcingu (40 pusl.) parcijaliniu spaudimu Pastarasis galima įvairiais metodais lengvai matuoti, pavyzdžiui, įleidžiant į barometro vamzdžio tuštumą (vakuumą) keletą lašų vandens (39 pieš.). Dėl spaudimo, kurį vandens garai sudaro šio vamzdžio tuštumoj, gyvsidabris nusileidžia, pagal šį spaudimą, žemiau negu kairiajame vamzdyje. Abiejų gyvsidabrio stulpų aukščių skirtumas rodo šio spaudimo dydį; jis vadinasi vandens **garų spaudimas.** Dešinėje pusėje atvaizduotąjį vamzdį apimąs apsiaustas įgalina vandens temperatūrą keisti.

Pripylus apsiaustą tirpstančio ledo ir įdėjus tuo pačiu metu į tuštumą gabaliuką ledo, gyvsidabrio stulpas nusileidžia, pagal ledo garų spaudimą (4,5 mm.). Vandeniui, esant 10°, spau-

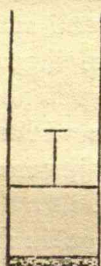

39 pieš.

dimas yra 9,1 mm., vandeniui 20°—17,4 mm. Tarp tam tikrų ribų garų spaudimai nepareina nuo įdedamo į tuštumą vandens kiekio. Bandymui reikia paimti tiek vandens, kad tuštuma galėtų visiškai prisisotinti garais, taigi geriausiai imti mažas perteklius. Jei vandens stulpas ant gyvsidabrio yra užtektinai aukštas, tai reikia jis perskaičiuoti atsakomu gyvsidabrio stulpu, dalinant jį iš 13,6 (lyginamasis gyvsidabrio svoris), ir to paisyti.

Įvairiomis temperatūromis vanduo turi įvairų garų stangrumą, todėl ir kalbama apie vandens garų **tensiją**. Šios tensijos matas duotajai temperatūrai yra maksimalinis garų spaudimas (žiūrėk kinetinės teorijos, pritaikintos skysčiams).

Kylant temperatūrai vandens garų spaudimas greit auga; esant 50°, jis yra 92 mm., 70° — 233,3 mm., 90° — 525,5 mm., ir 100° — 760 mm. Esant 121°, garų spaudimas būna lygus jau dviem atmosferom, o 180° pasiekia net 10 atmosferų.

Šis reiškinys galima nagrinėti ir kitu būdu. Vandens garai, esant 10°, gali tiktai egzistuoti, jei jie bus suspausti tik 9,1 mm. Įsivaizduokime vandenį cilinderyje, kuris užkimštas neturinčiu svorio ir trynimosi stūmekliu (40 pieš.); jei padėsime ant stūmeklio krovinį, kuris sveria tiek pat, kiek gyvsidabrio stulpas 9,1 mm. aukščio ir vienodo su stūmekliu skersinio pjūvio, tai esant 10°, stūmeklis bus ramiame stovy kiekvienoj padėty. Čia sakoma, kad sistėma yra **pusiausvyroje.** Esant mažesniam kroviniui, stūmeklis juda pamažėl aukštyn, sekdamas nuolat susidarančių vandens garų spaudimą. Stūmeklis kyla tol, kol pasiekia galutinę padėtį, arba kol visas vandens kiekis išgaruoja. Esant gi didesniam kroviniui, stūmeklis juda žemyn; dujos kondensuojasi ant cilinderio sienelių ir dugno, kol stūmeklis paliečia vandenį ir garai visai dingsta. Toks vaizdavimas


40 pieš.

nuolat pritaikinamas fiziškuosiuose ir chemiškuosiuose procesuose (žiūrėk kinetinės molekulų hipotezės).

Išsireiškimas



Aq (skystis) $\rightleftarrows$ Aq (dujos)

rodo pusiausvyros stovį tik-ką išdėstytoje sistėmoje.

Kai tam tikra temperatūra vanduo išleidžia atsakantį savo tensijai garų kiekį į jį apgaubiančią apribotą dujų erdvę, tai sakome, jog ši erdvė yra garų **prisotinta.** Prisotintųjų garų koncentracija kitėja su vandens temperatūra ir todėl pareina tiktai nuo spaudimo, kuriuo vanduo virsta garais. Bet, ji nepareina nei nuo dujų prisotintos erdvės didumo, nei nuo kitų dujų, kurios gali būti šioje erdvėje (45 pusl.).

Žemės paviršiuje betarpiškai glūdį oro sluoksniai vidutiniškai yra prisotinti bemaž $^2/_3$ vandens garų. Uždarius tokį orą inde su vandeniu, oras dar absorbuoja bemaž pusę jame jau esančio vandens garų kiekio. Esant 100°, vandens garai orą visai išstumia, vanduo, kaip paprastai sakoma, verda.

Vanduo, būdamas ore, turi, kaip paskui įsitikinsime, daugeliui chemiškų procesų gana svarbios reikšmės. Visi daiktai ir aparatai savo paviršiuje turi kondensuotų vandens pėdsakų. Šis vandens sluoksnelis ypatingas dėl to, kad jis neišgaruoja net ir sausam ore. Bet daiktą pašildžius, vanduo virsta garais.

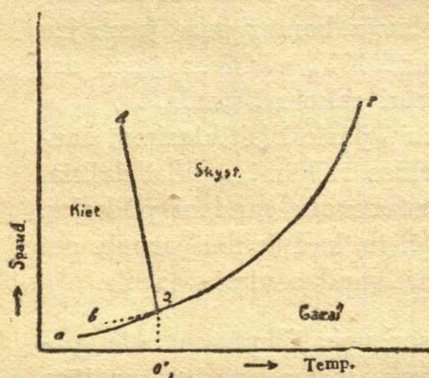
Virsdamas garais, vanduo absorbuoja šilimą, savo temperatūros nekeisdamas. Vienas gramas vandens 100° temperatūra virsdamas tokios pat temp. garais, absorbuoja 587 kalorijų. Ši šilima vadinasi **garavimo šilima.** Tikrenybėje garai turi didesnį energijos išteklių už tokio pat svorio ir tos pačios temperatūros vandenį, o vanduo savo eile turi daugiau energijos už ledą.

Temperatūra 100°, panašiai kaip ir ledo tirpimo taškas, yra svarbus pereinamasis taškas ir turi „mutatis mutandis" tas pačias savybes kaip ir nulio taškas. Tačiau, jos negalima lengvai visai tiksliai nustatyti, nes oro spaudimo svyravimai turi virimo taškui daug didesnę įtaką, negu ledo tirpimo taškui. Keičiant spaudimą 1 mm., virimo taškas, esant 100°, kyla arba puola bemaž 0,037°. Montblanc'o viršūnėje vanduo verda 84° temp. Tirpimo taškas kiekvienai spaudimo atmosferai krinta tiktai 0,0075°.

Fazių taisyklė. Chemiškoji vandens sistėma susideda iš vieno komponento H_2O, kurio koncentraciją galime keisti. Toliau galime fiziškąsias sąlygas — temperatūrą ir spaudimą — sulig noru keisti. Sistėma gali būti sudaryta arba iš skysto vandens ir vandens garų arba iš ledo ir vandens garų, arba vien tiktai iš vandens garų ir t.t. Šias mechaniškai atskiriamas sudedamąsias chemiškosios sistėmos dalis vadiname **fazėmis.** Mes skiriame **homogeniškas** sistėmas nuo **heterogeniškų**; pirmosios susidaro iš vienos fazės, antrosios — iš daugelio. Heterogeniškoje sistėmoje negalima visų nepriklausomų kintamųjų, kaip antai: komponentų koncentracijos, temperatūros ir spaudimo, neapribotai keisti, bet kaip tik randame, jog skaičius **nepriklausomų kintamųjų laisvumų,** yra visai aprėžtas. **W. Gibs'o** 1874 m. paskelbta **fazių taisyklė** tai mums matematiškai paaiškina: laisvumų skaičius=komponentų skaičiui+2 (temperatūra ir spaudimas) —(minus) fazių skaičius.

$$f=n+2-r$$

Pavyzdžiui, mūsų atveju, kai sistėma susidaro vien tiktai iš vandens garų, turime $f=1+2-1=2$. Taigi spaudimas ir temperatūra gali būti kaip tinkant pakeičiami. Sistėmai susidedant iš skysto vandens ir garų, mes turime $f=1+2-2=1$, taigi, nors ir galime temperatūrą laisvai keisti, bet tada garų spaudimas, kaip jau esame matę, yra visai apibrėžtas. Bet, jei, esant tam tikrai temperatūrai, padidinsime spaudimą aukščiau vandens garų spaudimo, tai garų fazė visai dings, ir dabar galime skysto vandens sistėmai laisvai keisti vien tiktai temperatūrą ir spaudimą. Kai mūsų sistėma tirpimo taške turi 3 f zes, tai ji nebeturi laisvumų nes temperatūra ir garų spaudimas dabar yra visai aprėžto dyždio. Įvairių vandens fazių pusiausvyros sąlygos schemiškai nurodomos 41 pieš.



41 pieš.

a—s yra ledo garų spaudimo kreivė, s-c — vandens garų spaudimo kreivė, s — tirpimo taškas, esant 0° ir 4,6 mm., s-d rodo tirpimo taško keitimąsi, kylant spaudimui (b-s yra peršaldyto vandens garų spaudimo kreivė). Žemiau spaudimo, nurodyto garų spaudimo kreive a-s-c, vien garai tęgali ekzistuoti, tarp kreivės a-s-d ribų gali ekzistuoti tik ledas, tarp d-s-c ribų — tik skystis, išilgai kreivės ekzistuoja dvi fazės, 3-jų kreivių perpjaunamame taške yra pusiausvyroje trys fazės, tada sistėma yra nekintame (nonvariantas). Pagal laisvumų skaičių 0, 1, 2, 3 ir t.t. skiriame nonvarijantiškas (nekintamas, nesimainomas), monovarijantiškas (vienmaines), dvivarijantiškas (dvimaines), trivarijantiškas (trimaines) ir t.t. sistėmas; pagal komponentų skaičių skiriame sistėmas vieno komponento, dviejų komponentų, trijų ir t.t. Mes dažniau naudosimės fazių taisykle, kad giliau suprastumėm pinklių (komplikuotų) heterogeniškų sistėmų pusiausvyros sąlygas.

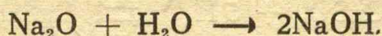
Vanduo kaip tirpiklis. Vandens, kaip tirpiklio, vaidmuo yra nepaprastai svarbus; apie šią vandens savybę mes paskui plačiau pakalbėsime.

Chemiškosios vandens savybės. 1. Vanduo yra reliatyviai labai pastovi medžiaga. 2. Jis betarpiškai jungiasi su daugeliu medžiagų. 3. Vanduo reaguoja į kaikurias jame ištirpintas medžiagas; šis vyksmas vadinamas hidrolizu; apie jį bus kalbama kitoj vietoj.

Dar galime pridurti, kad vandens garai aukštomis temperatūromis oksiduoja elementus, kurie lengvai jungiasi su deguonimi. Tačiau, esant tokioms aukštoms temperatūroms, vanduo iš dalies skaidosi į vandenilį ir deguonį. Bet ir kiti deguonies junginiai taip pat panašiai pasielgtų, tad pastaroji savybė negali būti priskiriama vien tiktai vandeniui.

Vandens pastovumas. Reliatyvus junginio pastovumas ar nepastovumas yra chemišku atžvilgiu pagrindinė savybė, paprastai nustatoma temperatūromis, kuriose skaidymasis žymokas. Braunitas (mangano dijoksidas) MnO_2 išskiria deguonį, raudonai įkaitintas. Bet vandens net 2000^0 temperatūra skaidosi tik $1{,}8^0/_0$, ir jo temperatūrą pažeminus, vėl vyksta jungimasis.

Vandens jungimasis su oksidais. Susijungus natriui su deguonimi, žinomomis sąlygomis pasigamina natrio oksidas, Na_2O. Ši medžiaga energingai jungiasi su vandenim ir virsta natrio hidroksidu



$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH.$$

Kalkių gesinimas yra gerai žinomas panašios rūšies procesas:



$$CaO + O_2 \longrightarrow Ca(OH)_2.$$

Vykstant šiam procesui, išsiskiria tiek daug šilimos, kad vanduo išgaruoja. Hidroksidų tirpiniai vandenyje turi muilo glitesį ir nudažo raudoną lakmusą mėlynai; taigi jie priklauso prie **šarmų,** arba **bazės,** grupės.

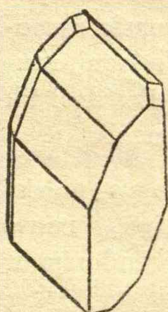
Kitų metalų hidroksidai, kaip antai, geležies hidroksidas $Fe(OH)_2$ ir alavo (2) hidroksidas $Sn(OH)_2$, negali būti tiesiog gaminami iš oksido ir vandens jungimosi. Jie gaunami kitu būdu.

Kaikurie oksidai, susijungdami su vandenim, gamina visai kito pobūdžio produktus. Prie šios grupės priklauso fosforo

rūgšties anhidridas ir sieros dijoksidas (pusl. 33), kurie su vandenim sudaro rūgštis.

Šarmai ir rūgštys taip griežtai vieni nuo kitų skiriasi, kad sudaro pagrindą oksiduose esantiems elementams suskirstyti. Elementai, kaip natris ir kalcis, kurių oksidai sudaro šarmus, vadinami **metalais**; rūgštis gaminą elementai, kaip fosforas, vadinami metalojidais. Šie pavadinimai yra paimti dėl išorinių priežasčių, nes vienos grupės elementai, priešingai kitos grupės elementams, yra metalų išvaizdos.

Hidratai. Daugelis medžiagų, kurias ištirpiname vandeny ir paskui iškristalizuojame, susijungusios su vandenim, duoda vadinamuosius hidratus. Šie junginiai turi pastovią chemišką sudėtį. Jie suisidaro kaikada, žymiam šilimos kiekiui skiriantis. Krištolinę sodą ($Na_2CO_3 . 10\ H_2O$) gaminant iš $Na_2CO_2 + 10\ H_2O$, išsiskiria 8800 kal. šilimos (36 pusl.). Hidratai turi visai kitokias fiziškas savybes, negu abi sudedamosios jų dalys.


42 pieš.

Pavyzdžiui, be vandens vario sulfatas yra balta medžiaga, kuri **krištolėja** (kristalizuojasi) blizgančiomis bespalvėmis, adatų pavidalo prizmomis.

Pentahidratas, vario sulfatas (kuparvosas), yra mėlynos spalvos ir krištolėja dideliais asimetriškais arba triklininiais krištolais (42 pieš.).



$$CuSO_4 + 5\ H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . 5\ H_2O.$$

Šildomi hidratai paprastai gan lengvai nustoja vandens, ir todėl vandens elementus rašome atskirai nuo bevandenės substancijos. Vandeniniai bevandenių druskų ir hidratų tirpiniai turi vienodas fiziškas ir chemiškas savybes; kadangi hidratai lengvai gaunami labai švarūs, tai dažnai vartojami laboratorijoje bevandenių druskų vietoje.

Kaikurie hidratai labai lengvai skaidosi. Glauberio druska, natrio sulfato dekahidratas ($Na_2SO_4 . 10H_2O$), būdamas ore, nustoja viso savo krištolinio vandens. Vario sulfatas 100° temp. labai lengvai nustoja $4H_2O$, penktojo H_2O — tik pamažėl. Skaidymas, vedąs prie pusiausvyros stovio, vadinamas **disocijacija.**

Glauberio druska, laikoma uždarytame inde, nustoja mažos vandens dalies ir nustoja skaidžiusis. Bet, indui esant atidary-

tam, procesas vyks, iki hidratas visiškai susiskaidys. Šio elgimosi priežastį galime sužinoti, įdėdami hidrato krištolą į gyvsidarbrio tuštumą (palygink 68 pusl.). **Hidratas turi aprėžtą vandens garų tensiją.**

(Sistėma susideda iš 2-jų komponentų ir 3-jų fazių, 2-vi kietos ir garai, taigi laisvumų skaičius=1).

Esant 9°, hidrato tensijos dydis yra 5,5 mm. Kylant temperatūrai, tensija auga, o temperatūrai puolant, procesas eina priešinga kryptimi. Įvairūs hidratai tomis pačiomis temperatūromis turi įvairius garų spaudimus. Esant 30°, pats vanduo turi 31;5 mm. tensiją, Stroncio chloridas ($SrCl_2 . 6H_2O$) — 11,5 mm., vario sulfatas ($CuSO_4 . 5H_2O$) — 12,5 mm., bario chloridas ($BaCl_2 . 1\ H_2O$) — 4 mm.

Reikia prisiminti, jog atmosferos oras paprastai yra prisotintas mažiau kaip $^2/_3$ vandens garų. Esant 9°, tai yra esant tokiai temperatūrai, kurioj maksimalinis spaudimas lygus 8,6 mm., vidutinis garų spaudimas ore yra 5 mm. Hidratas, turįs 9° temp. didesnę tensiją negu Glauberio druska, atdarame inde savaime skaidosi, — išgaruoja.

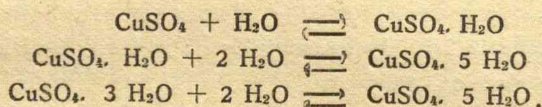
Žemesnės gi garų tensijos druskos, traukdamos vandenį, gamina aukštesnius hidratus arba virsta tirpiniais (žiūrėk IX skyriaus). Iš hidratų elgimosi nereikia padaryti išvados, jog vanduo juose silpnai surištas. Čia turime disocijacijos pavyzdį, ir hidrato garų spaudimas visai atsako metalo oksido deguonies spaudimui arba karbonato angliarūgštės spaudimui.

Hidratų garų spaudimo matavimas mus įgalina spręsti, kiek druska, pavyzdžiui vario kuparosas, turi hidratų. Jei egzistuotų vien tiktai hidratas $CuSO_4 . 3\,H_2O$, tai šiam hidratui ne visam susiskaidžius, pasigamintų, be $CuSO_4 .5\ H_2O$, dar **bevandenė druska ($CuSO_4$)**. Bet, jei ekzistuoja dar mažiau vandens turįs hidratas $CuSO_4 . 3\ H_2O$, tai iš pentahidrato turı pasigaminti abiejų hidratų mišinys. Kai pentahidratas visas suskaidytas, garų spaudimas puola ligi trihidrato spaudimo, ir tik dabar prasideda trihidrato skaidymasis.

Šie samprotavimai patvirtinami bandymu. Esant 50°, pentahidratas turi 47 mm. garų spaudimą, ir šis garų spaudimas būna tol, kol visas pentahidratas bus suskaidytas.Kai tik krištolų vanduo atsako formulai $CuS0_4 . 3H_2O$ garų spaudimas staiga puola iki 30 mm. Šis spaudimas būna tol, kol gaunama druska $CuSO_4 . H_2O$. Tada spaudimas puola net iki 4,5 mm. ir lieka vėl pastovus, kol visas vanduo išsiskiria.

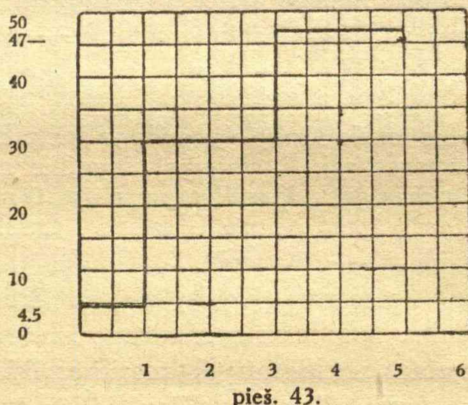
Sekdami šį procesą priešinga kryptimi, matome, jog, esant 50° temperatūrai, reikalingas garų spaudimas mažiausiai 4,5 m/m., kad bevandenis vario sulfatas prijungtų vandenį. Tas procesas yra pabaigtas, kai druskos sudėtis atsako monohidratui. Kad prisijungtų didesnis vandens kiekis, reikia

padidinti spaudimas iki 30 mm., o pentahidrato gaminimas jau reikalauja 47 mm. garų spaudimo. Tokiu būdu, turime tris skirtingus dvilinkus viens po kito einančius tokius procesus:



$$CuSO_4 + H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . H_2O$$
$$CuSO_4 . H_2O + 2\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . 5\,H_2O$$
$$CuSO_4 . 3\,H_2O + 2\,H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . 5\,H_2O.$$

43 pieš. šie santykiai grafiškai atvaizduoti. Ant gulstinės (horizontalinės) ašies atidėtas H_2O skaičius, kuris yra surištas su vienu molekulos svoriu $CuSO_4$, ant stačiosios (vertikalinės) ašies atidėti garų spaudimai. Iš to, kas buvo aukščiau išdėstyta, dijagrama lengvai suprantama. Gryno vandens garų spaudimas tomis pačiomis temperatūromis (50°) yra 92 mm.; tai turėtų būti nurodyta tiesiuoju brūkšniu (linija) aukštyn pratęstoje dijagramoje. Taigi pastačius indą su vandenim, kurio temparatūra 50°, po stiklo vožtuvu šalia bevandenio vario sulfato, tokio vandens garų spaudimo visai užtenka vario sulfato pentahidratui pagaminti. Kad, esant šiai temparatūrai, vandens garai pereitų į skystą stovį, reikia mažiausiai 92 mm. spaudimo.



pieš. 43.

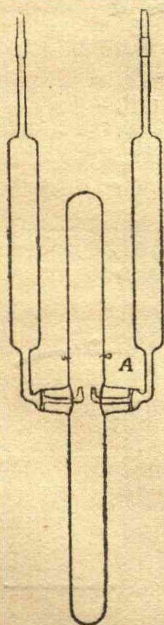
Hidrato vanduo dažnai vadinamas **krištoliniu vandenim;** po būdingasis (charakteringasis) krištolų pavidalas įvairiems hidratams yra įvairus; hidratai dažnai labai linksta krikštolėti, ir krištolai skaidosi, kai tik jie nustoja vandens. Tačiau tas pavadinimas nėra visai teisingas, nes iš jo galima būtų matyti, tarsi krištolų pasigaminimas turi ypatingą sąryšį su vandenim, o to, iš tikrųjų, nėra. Siera, švino „žibutis", kalio chloratas ir daug kitų krištolinių medžiagų vandens elementų visai neturi. Be to, medžiagos, susijungusios su vandenim ir be vandens, nėra amorfiniam stovy. Toliau jos kristolėja kitu pavidalu iš lydinio arba kitų tirpiklių. Pakaitintas kalkių špatas nustoja angliarūgštės, darosi drumstas ir galiausiai virsta milteliais. Išeitų, kad ir čia, analogiškai hidratams, turime reikalo su krištoliniu anglio dijoksidu. Visos chemiškai grynos medžiagos turi kietam stovy, esant stabilinėms fiziškoms sąlygoms, krikštolinę struktūrą. Amorfinės medžiagos yra peršaldyti skysčiai.

VANDENS SUDĖTIS. Svorio ir tūrio santykiai, kuriais jungiasi vandenilis ir deguonis, gamindami vandenį, yra tiksliai ištirti. Sunkumas daryti čia tikslius matavimus yra tas, kad abi sudedamosios dalys yra dujos, kurios nepatogu sverti.

Iki paskutinių laikų moksle buvo laikomas teisingu visų pripažintas vandenilio santykis su deguonimi 2:15,96, kurį paskelbė prancūzų chemikas Diumá (Dumas).

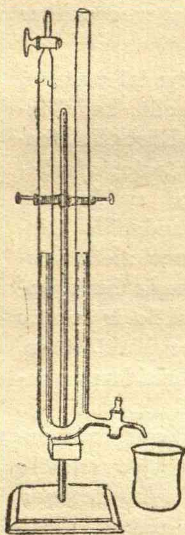
1887 metais **Cook'as** ir **Richards'as** deguoniui gavo žymiai mažesnį skaičių ir greit potam padaryti kitų mokslininkų matavimai įrodė, kad Diumos skaičius perdidelis. Šis klausimas buvo galutinai išspręstas **Edvard'o Morley'o** padarytais tyrinėjimais. Jis atliko visą eilę vandens sintezių, sverdamas vandenilį ir deguonį ir nustatydamas po jų susijungimo susidariusio vandens svorį. Paladžio vandenilio pavidalu gana didelis vandenilio (žiūrėk paladžio) kiekis buvo įdėtas į mažą ilgoką indą. Bandymo metu laisvasis vandenilis išsiskyrė, bešildant priruoštą prietaisą. Deguonis buvo patalpintas į didelius rutulius 15—20 litrų tūrio. Paladžio vamzdžio ir rutulio svorio sumažėjimas rodė suvartotojo vandenilio ir deguonies kiekį. 44-m. pieš. atvaizduotas aparatas, kuriame jungėsi dujos ir rinkosi susidaręs vanduo. Dujos įsiskverbė pro du raide A pažymėtu mažu vamzdeliu. Viršuj jų buvo dvi platinos vielos, elektros kibirkštims praleisti ir dujų jungimuisi sužadinti. Indas buvo pirmiau pripildytas deguonies, o įsiskverbęs į jį vandenilis sudegė vamzdžio gale, kur jis išėjo. Ši aparato dalis, kurioje vyko degimas, buvo atšaldyta vandenim, ir susidarę garai kondensavosi ir rinkosi apatinėje aparato dalyje. Dėl susidariusios degant tuštumos deguonis nuolat patekdavo iš rutulio į aparatą. Tokiu būdu, praslinkus bemaž $1^1/_2$ valandos, susijungė 42 litrai vandenilio su 21 litru deguonies.

Bandymui pasibaigus, ši aparato dalis buvo pašalinta ir įdėta į šaltą mišinį; vanduo sušalo ir faktinai vandens garai visai susikondensavo. Likusios aparate nesusijungusios dujos buvo skyrium ištirtos. Aparato svorio padidėjimas rodė susidariusio vandens kiekį. Kiekvieno bandymo tikslumas galima buvo patikrinti, lyginant deguonies ir vandenilio svorių sumą su susidariusio vandens svoriu. Gautieji skirtumai buvo tokie nežymūs, kad buvo galima visai nepaisyti jų. Šiuo bandymu buvo surastas vandenilio ir deguonies santykis 2:15,878. Šis santykis sutampa ir su kitų tyrinėtojų atliktų bandymų vaisiais.



44 pieš.

Priėmus deguonį stačiai 16, vandeniliui vandeny, pagal Morley'ą, reikia imti 2,015. Tūrio atžvilgiu vienam deguonies tūriui atsako 2,0027 tūrio vandenilio. Kad jų tūrių santykis yra arti 2:1, galima lengvai įrodyti 45 pieš. atvaizduotu U pavidalo vamzdžiu, kurio vienas galas laipsniuotas ir viršuj gali būti laiduku uždaromas. Šis galas, vadinamas eudijometru, pirmiau pripildomas gyvsidabrio. Paskui įleidžiama vandenilio ir deguonies,

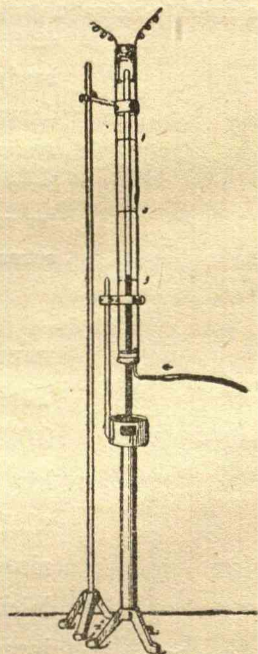


45 pieš.

ir, kai tik gyvsidabrio aukštumas abiejuose galuose lygus,atskaitomas jų tūris (palygink 42 p.)

Sakysime, kad dujų mišinys susideda iš 15 cm^3. vandenilio ir 10 cm^3. deguonies. Dešinysis galas iki pat galo pripildomas gyvsidabrio ir užspaudžiamas nykščiu. Indukcijos kibirkštis, kuri peršoka tarp abiejų užlydytų platinos vielų, sužadina mišinio sprogimą. Susidarę vandens garai tuoj pereina į skystį ir užima praktiškai labai mažą tūrį. Kai tik pirštas pašalinamas nuo vamzdžio, atvirojo galo gyvsidabris kyla kairiajame gale. Lieka 2,5 cm^3. dujų, kurios yra deguonis, — tai galima lengvai įrodyti. Tad aišku, kad 15 cm^3. vandenilio susijungia su 7,5 cm^3. deguonies; kitais žodžiais, tūrių santykis lygus 2:1.

Gay-Lussac'o dėsnis. Šis beveik matematiškas tikslumas, kuriuo nurodytasis tūrių santykis išreiškiamas paprastais sveikais skaičiais, nėra atsitiktinis. **Visose dujų reakcijose dalyvaujančiųjų dujinių medžiagų tūrių santykis** (matuojamas, esant lygiam spaudimui ir lygiai temperatūrai) **gali būti labai tiksliai išreikštas mažais sveikais skaičiais.** (Gay-Lussac'o 1809 m. tūrių dėsnis). Jei tik dabar aprašytas bandymas atliekamas 100 temp., kad vanduo būtų dujų stovyje, tai iš 2 tūrių vandenilio ir 1 tūrio deguonies susidaro 2 tūriai vandens garų. 46 pieš. atvaizduotas aparate matavimo vamzdis, apgaubtas garų cilinderiu. Jei vandenilio ir deguonies mišinys, būdamas taisyklingam santyky, užima matavimo vamzdyje tūrį iki ženklo 3, tai gyvsidabris susijungęs kyla iki ženklo 2; ženklais 1, 8, 3 pažymėti tūriai yra viens su kitu lygūs.



46 pieš.

Iš to bendrojo dujų tūrių dėsnio darome svarbią išvadą, kad **chemiškieji elementų svorių vienetai ir susidariusių junginių svoriai dujų stovyje, esant lygiai temperatū-**

rai ir lygiam spaudimui, užima lygius tūrius, arba santykiuoja vieni su kitais kaip paprasti sveiki skaičiai (žiūrėk molekulinių svorių).

PRATIMAI. — 1. Iš kurių reiškinių galima spręsti, kad eteras, alkolis ir chloroformas turi aukštus garų spaudimus?

2. Kieku gramų vandens gali būti atšaldyta nuo 20° iki 0° 1 kg. ledo 0° tirpimo šilima?

3. Kokia išvada galima padaryti iš to, kad alūnas ir plaunamoji soda, būdami ore, nustoja krištolinio savo vandens, o gipsas jo nenustoja?

4. Kurie iš minėtųjų faktų (72 pusl.) aiškiausiai rodo, jog hidratai yra tikri chemiški junginiai? Ar yra faktų, kurie tam prieštarauja?

5. Tirpimo ir virimo taškai yra svarbūs pereinamieji vandens taškai; bet koks yra tarp jų svarbus skirtumas fazių taisyklės atžvilgiu (70 pusl.)?

VIII SKYRIUS.

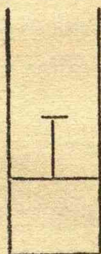
Kinetinė molekulų hipoteza.

Eksperimentiniu būdu įgyti chemiškųjų ir fiziškųjų procesų patyrimai veda mus prie bendrųjų dėsnių. Sustatydami atskirus dėsnius, stengiamės vaizdžiai juos išreikšti hipotezomis. Tokio vaizdaus reiškimo esmė yra ta, kad jis mėgina duoti daugeliui eksperimentinių patyrimų bendrą paaiškinimą ir mus dažnai veda prie naujų faktų suradimo.

Molekulinė hipoteza. Kad paaiškėtų fiziškosios medžiagos savybės, mes vaizduojamės, kad ji susideda iš labai mažų dalelių, kurios atskirtos viena nuo kitos tarpais. Faktą, kad visokios rūšies medžiagos gali susispausti (dujos—daugiausia, kieti kūnai ir skysčiai—mažiau, bet išmatuojamai), galime išsiaiškinti įsivaizduodami, jog arba pačios medžiagos turis sumažėja arba dalelės, iš kurių medžiaga susideda, ankščiau susispaudžia. Šis pastarasis spėliojimas, matyti, gerai sutinka su patyrimu. Todėl vaizduojamės, jog suspaudimas nesumažina pačios medžiagos užimto tūrio, bet, kad dalelės arčiau susieina, ir tarpai tarp jų sumažėja. Ši hipoteza taip pat duoda suprasti, kodėl kaikurios medžiagos absorbuoja gana didelius kitų medžiagų kiekius. Pavyzdžiui, vaizduojamės, kad geležies ar kitų metalų sugertas vandenilis glūdi tarp metalų dalelių. Aiškinama, kad dėl tos pačios priežasties paprastai skysčio tūris, ištirpinus druską, nepadidėja pačios druskos užimamu tūriu. Mažiausios atskirosios dalelės, iš kurių šiuo mūsų įsivaizdavimu susideda medžiaga, vadinamos **molekulomis. Taigi, molekulos yra manomieji vienetai, iš kurių sudarytos medžiagos.** Pirmiau pritaikinsime šią hipotezą dujoms, kurių dėsnius neseniai pažinome.

Hipotezės pritaikinimas dujoms.—Sulig šia hipoteza pirmiausia išnagrinėsime **kokybines** dujų savybes. Didelio dujų susispaudimo savybę ir tai, kad dujų dalelės vienodai pripildo erdvę, aiškiname įsivaizduodami, kad dujų molekulos yra, palyginti, viena nuo kitos labai atstu ir nuolat tuolygiai juda. Bet, kai tik molekulos susidaužia viena įkitą arba į indo sieneles, padėjimo kryptis ir greitis pasikeičia. Bet, dėl susidūrimų energijos nenustoja, nes tuo atveju turėtų dujų savybės po kiek laiko keistis; todėl turime manyti, kad dujų dalelės yra **visai elastingos.** Dujų difuzija ir jų tarpusavio prasiskverbimo savybė nereikalauja tolimesnių spėliojimų. Faktas, kad kiekvienos dujos yra visose savo dalyse homogeniškos, verčia spėlioti, kad **visos** grynų dujų **molekulos yra visai vienodos.**

Dabar eisime prie **Boyle'io dėsnio,** kuriuo, mažinant dujų tūrį, spaudimas didėja. 47 pieš. vaizduoja cilinderį su judamu stūmekliu, ant kurio gali būti padedama svorių spaudimui išlyginti. Dujų spaudimą galime aiškinti gausiais smūgiais, kuriais dujų dalelės daužo stūmeklį. Spaudžiant dujas, tai yra leidžiant stūmeklį žemyn, dalelės susispaudžia į vis mažesnes erdves. Dėliai to keliai vidutiniškai pasidaro vis trumpesni ir trumpesni ir smūgių į sienelę skaičius vis didesnis, tai yra spaudimas didėja proporcingai molekulų susispaudimo laipsniui. Jei sumažinsime tūrį per pusę, tai bandymas rodo, kad spaudimas tiksliai, arba teisingiau beveik tiksliai, dvigubai didėja. Taigi, nors dalelės ankščiau susispaudžia, vis dėlto nekliudo tarpusaviam judėjimui. Iš to aišku, kad dujų molekulos praktiškai neturi kohezijos savybės. Molekulos taip pat turi judėti tiesiomis linijomis, nes jei jos judėtų uždarytais keliais, tai daugelis molekulų pasiektų sienelę, jau dujų tūriui tam tikru kiekiu sumažėjus, ir dujų spaudimas būtų padidėjęs greičiau, negu koncentracija.



47 pieš.

Tokiu būdu, Boyle'io dėsnis prie mūsų molekulinės hipotezos dar priduria, kad **dujų dalelių smūgiai** sudaro spaudimą, kad **molekulų susigrūdimas** yra koncentracija, kad dalelės **juda tiesiomis linijomis** ir neturi beveik **jokios kohezijos,** nes **spaudimas ir koncentracija yra bemaž proporcingi.**

Charles'io dėsnis (44 pus!.), kuriuo lygiam temperatūros pakėlimui atsako lygus tūrio arba spaudimo padidėjimas, reikalauja tiktai mažo mūsų hipotezos papildymo. Jei cilindery

uždarytos dujos turi temperatūrą 0°, tai esant pastoviam spaudimui, temperatūrą pakėlus 1°, atsakys tūrio padidėjimas $\frac{1}{273}$ pirmykščio tūrio. Jei, antra vertus, suspausime dujas iki pirmykščio tūrio, tai spaudimas padidės $\frac{1}{273}$ savo pirmykščio dydžio. Taigi turime išaiškinti, kodėl pašildžius kaikurį greit judančių molekulų kiekį, spaudimas didėja. Kinetinė spaudžiančios sienelę dalelės energija pareina nuo dalelės masės ir greičio; kadangi molekulų masė pašildžius nesikeičia, tad **kiekvienos molekulos greitis turi didėti** ir dėl to kinetinė visų molekulų energija padidėti.

Faktas, kad **dujos jungiasi vienos su kitomis lygiais tūriais, arba mažų sveikų skaičių santykiais** (žiūrėk Gey-Lussac'o dėsnio, (76 pusl.), verčia daryti du spėliojimu:

1. Chemiškas jungimasis yra **susijungimas** mažiau sudėtingų dalelių į sudėtingesnes molekulas.[1]

2. **Lygiuose įvairių dujų tūriuose,** esant vienodai temperatūrai ir vienodam spaudimui, **molekulų kiekiai** turi sutikti, kaip paprasti sveiki skaičiai. **Avogadro** (1811 m.), Turino fizikos profesorius spėja, kad tie kiekiai **turi būti lygūs,** ir šis spėjimas visai sutinka su faktais. Taigi **Avogadro hipoteza** šitaip išreiškiama: **Esant vienodai temperatūrai ir vienodam spaudimui, visų dujų molekulinė koncentracija turi vienodą dydį.**

Ir difuzijos dėsnis (61 pusl.) gali būti išvestas iš kinetinės hipotezos; tiksliau apie tai kalbama fiziškosios chemijos vadovėliuose.

Jau buvome nurodę faktą, kad, **esant mažiems spaudimams, koncentracija labiau didėja, o esant dideliems spaudimams, mažiau,** negu turėtų būti sulig Boyle'io dėsniu. Pirmajam faktui paaiškinti turime įsivaizduoti, kad ir dujų molekulos turi tarpusavio traukimo savybę (koheziją); tai aiškiai matome, pereinant dujoms į kietą stovį. Šios savybės pasekmė yra ta, kad susispaudžiant susidaro truputį didesnė koncentracija, negu tatai atsako spaudimui. Nors kohezijos įtaka paprastai neturi reikšmės, tačiau ja remiasi moderniškas dujų suskystinimo metodas.

[1] Tai yra esmėje Daltono idėja chemiško jungimosi dėsniams išaiškinti, paskelbta dar prieš pasirodant Gai-Lussac'o dėsniui. Jis ją pavadino atomų hipoteza.

Antras netaisyklingumas aiškinamas tuo, kad, kylant spaudimui, sumažėja tik atstumas tarp molekulų, bet ne jų pačių užimtas tūris. Todėl, kai molekulos susispaudžia taip arti, kad jų užimtas tūris sudaro pastebimą visos erdvės dydį, tai padvigubintas spaudimas sumažins tiktai dujų užimto tūrio d a l į (laisvąją dalį) puse jo dydžio.

Jei raide b pažymėsime molekulų užimtą savąjį tūrį, o raide v visų dujų tūrį, tai Boyl'io dėsnis gaus tokią išvaizdą: $p(v - b) = const.$ Dujų molekulų tarpusavio traukimas bus juo didesnis, juo mažesnis bus tūris. Jis atvirkščiai proporcingas tūrio ketvirtainiui (kvadratui). Jei jį matuosime tuo pačiu vienetu, kaip ir spaudimą, žymėdami raide a, tai spaudimas bus lygus $p + \frac{a}{v^2}$. Todėl dujų elgimasis tiksliau išreiškiamas van der Waals'o sudarytomis lygtimis $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = constant.$ Vienas tiktai vandenilis, esant mažiems spaudimams, nerodo netaisyklingo susispaudimo.

Žemiau dedamoje lentelėje suvedame visas pastebėtas dujų savybes ir atsakomas hipotezas:

Dujų savybės.	Hipotezos.
Lygus erdvės pripildymas Susispaudimas Difuzija Įsiskverbimas	Dujos susideda iš mažų dalelių, vadinamųjų molekulų, turinčių tarp savęs, esant 0° ir 760 mm. spaudimui, tam tikrą žymų vidutinišką atstą; jos nuolat juda ir turi tobūlą elastingumą.
Homogeniškumas	Tų pačių dujų molekulos yra vienodos.
Santykis tarp spaudimo ir koncentracijos (Boyle'io dėsnis).	Spaudimas susidaro dėl molekulų smūgių. Jis proporcingas molekulų tankumui. Molekulos juda tiesiomis linijomis ir beveik visai neturi kohezijos.
Santykis tarp tūrio (arba spaudimo) ir temperatūros (Charles'o dėsnis).	Temperatūros pakėlimas padidina molekulų greitį, vadinas, ir kinetinę jųjų energiją.
Santykis tarp atominių svorių ir tūrių (Gay-Lussac'o dėsnis).	Daltono ir Avogadro hipotezos.
Netaisyklingas susispaudimas, esant dideliems spaudimams.	Pačios molekulos nesusispaudžia.
Netaisyklingas susispaudimas, esant mažiems spaudimams.	Tam tikrose sąlygose molekulų kohezija pasireiškia stipriau.

Kritiškieji reiškiniai. Kai dujų koncentracija, esant paprastai temperatūrai, dėl susispaudimo labai padidėja, tai ko-

hezijos jėgos sužadina dujų suskystėjimą. Daugeliu atvejų, pavyzdžiui su sieros dijoksidu ir anglio dijoksidu, kai molekulų prisiartinimas pasiekia tam tikrą laipsnį, ant indo sienelių susidaro skystis. Dujų ir skysčio santykiai yra tie patys, kaip ir vandens su jo garais (68 pusl.), ir visų dujų suskystėjimas vyksta be tolimesnio spaudimo padidėjimo. Vienintelis skirtumas tarp garų ir dujų yra tas, jog garams suskystinti, esant temperatūrai 10° ir susidarius vandens garų tensijos spaudimui, reikia tik 9,1 mm. spaudimo, o tos pačios tmperatūros anglio dijoksidui — beveik 50 atmosferų. Yra ir kitokių dujų, kurių, esant paprastai temperatūrai ir stipriausiam spaudimui, negalima suskystinti; tokios dujos yra vandenilis, deguonis, azotas ir abiejų pastarųjų dujų mišinys — oras. Temperatūrą žeminant, pasiseka ir šios dujos spaudimu suskystinti. Surasta, kad kiekvienoms dujoms yra tam tikras kritiškasis taškas, ligi kurio kinetinė energija turi būti, temperatūrą žeminant, sumažinta, kad pradėtų veikti kohezija ir sužadintų dujų suskystėjimą. Aukščiausioji temperatūra, žemiau kurios dar yra galimas dujų suskystėjimas, vadinama **kritiškąja temperatūra.** Ši temperatūra kaikurioms dujoms nustatyta šioje lentelėje:

	Kritiškoji temperatūra	Kritiškas spaudimas atmosferomis
Amonijakas	— 241°	14
Sieros dijoksidas	— 146°	33
Vanduo	— 140°	50
Gyvsidabris	— 118°	35,5
Vandenilis	+ 31°	73
Azotas	+ 52°	83
Anglio oksidas	+ 132°	115
Deguonis	+ 157°	78
Anglio dijoksidas	+ 374°	217
Chloro vandenilis	aukščiau 1000°	?

Paprastosios dujų lygtys (42 pusl.), kurios griežtai tinka tiktai labai praretintoms dujoms, esant kritiškajam taškui, nebepritaikinamos. Van der Valls'o lygtys (81 pusl.) gi visai patenkinamai apima ir šiuos reiškinius.

Jei erdvės temperatūra yra žemiau kritiškojo taško, tai dujos galima suskystinti neatšaldžius, ir juo temperatūra žemesnė už kritiškąją, juo lengviau.

Viršuje turime pavyzdį, kaip vaizdingi hipotezos reiškiniai mums padeda faktus suprasti ir pažinti jųjų sąryšį. Nagri-

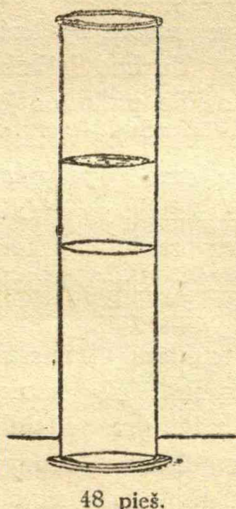
nėdami tokias hipotezas, turime visados rūpestingai skirti pagrindinius pastovius faktus nuo spėliojimų ir įsivaizdavimų, kuriais naudojamės joms išaiškinti; šie pastarieji gali keistis ir keičiasi su mūsų į priekį žengiančiu pažinimu. Kinetinė hipoteza daugelio tyrinėtojų jau laikoma pasenusia.

Kinetinės hipotezos pritaikinimas skysčiams. Reiškiniai, surišti su paviršiaus įtempimu, kaip antai, lašų pasigaminimas, rodo, kad kohezija yra skysčiuose didesnė, negu dujose. Tačiau garų pasigaminimas iš šaltų skysčių mus verčia spėlioti, kad kohezija nesustabdo molekulų judėjimo. Turime įsivaizduoti, kad esančių ant skysčio garų molekulos be paliovos juda, ir vyksta nuolatinis garų ir skysčio molekulų keitimasis. Pavyzdžiui, įpylus vandens į barometro tuštumą (palygink 39 pieš. 68 pusl.), vanduo išskiria garų molekulas; gyvsidabrio stulpas leidžiasi žemyn, juo daugiau garų molekulų koncentracija didėja. Bet ir garų molekulų skaičius, kurios kiekviename laiko vienete vėl jungėsi su vandenim, auga pagal garų koncentracijos didėjimą. Galiausiai į vandenį virstančių molekulų skaičius pasidaro lygus molekulų skaičiui, kurios tuo pačiu laiku įgauna garų pavidalą. Tada yra pasiektas skysčio ir garų pusiausvyros stovis. Šiame stovyje sistėma nebūna ramybėje, bet vyksta nuolatinis skystų ir garų pavidalo molekulų keitimasis. Sakoma, kad ši pusiausvyra yra kinetinė, arba dinaminė, bet ne statinė.

Kad gautume aiškų pusiausvyros stovio vaizdą, turime skirti du priešingus procesus, kurie pusiausvyros stovyje išsilygina. Pavyzdžiui, barometre veikia du priešingu spaudimu, — oro ir gyvsidabrio, — kurie vienas antrą išlygina. Skysčio ir garų sistėmoje turime **skysčio garų tensiją,** kurios dėka molekulos įgauna garų pavidalą, o iš antros pusės garų molekulų norą vėl susijungti su skysčiu; dėl to susidaro **garų spaudimas.** Šiuodu spaudimu veikia priešingomis kryptimis ir kai vienas jų pasidaro lygus antram, atsiranda pusiausvyra. Šis kinetinis pusiausvyros stovių nagrinėjimo būdas chemijoje labai dažnai vartojamas. Pakėlus kokio nors skysčio temperatūrą, didėja kinetinė jo molekulų energija ir kiekis, kuriuo jos išsiskiria iš skysčio paviršiaus; vadinasi, pasiekiama didesnė garų koncentracija. Tuo galime išaiškinti garų tensijos kitėjimą, kintant temperatūrai.

Esant skysčiui atidarytame inde, išsiskiriančios iš jo molekulos praktiškai negrįžta į skystį. Dėl to skystis visai išgaruoja.

Difuzija skysčiuose. Pritaikę savo hipotezą prie skysčių, turime spėlioti, kad skysčio viduj vyksta molekulų judėjimas. Jei cilindery ant vandens užpilsime alkolio (48 pieš.), tai abiejų skysčių susisiekimo paviršius iš pradžios lengvai matyti. Bet greit šis paviršius nyksta, nes vanduo, nepriklausydamas sunkumo jėgos, difunduoja aukštyn, o alkolis — žemyn. Visiškai skysčiam susimaišyti reikia daug ilgesnio laiko, negu dujoms susimaišyti. Mūsų hipoteza paaiškina, kad ankštas molekulų susikrovimas sudaro didelį pasipriešinimą, kuris kliudo kiekvienai molekulai judėti. Minėtiesiems skysčiams susimaišius, nepastebime, kad jie savarankiškai vienas nuo antro atsiskirtų, nes difuzijos jėgos šiam atsiskyrimui priešinasi.



48 pieš.

Kinetinės hipotezos pritaikinimas kietiesiems kūnams. Kietieji kūnai itin skiriasi nuo skystųjų kūnų savo apibrėžtu pavidalu, kurs yra sunkiai pakeičiamas. Pagal kinetinę hipotezą šis skirtumas aiškinamas tuo, kad molekulų kohezija, palyginti, didesnė kietuosiuose kūnuose negu skystuosiuose. Atšaldydami skysčius, tai yra mažindami kinetinę energiją ir tuo — dalelių judėjimo greitį, iš skysčių gauname kietuosius kūnus. Taigi čia kohezija stipriau pasireiškia. Atvirkščiai, jei kietą kūną pašildome, tai tuo didiname molekulų judėjmo greitį; duotasis kūnas pirmiau lydosi ir virsta skysčiu, o paskum pereina į garų stovį. Kūnui priklausanti kohezija lieka ta pati, bet dėl padidintos kinetinės jo dalelių energijos ji nustoja savo įtakos. Bet ir kietam kūne dar yra dalelių judėjimas. Pavyzdžiui, pašalinus sidabro sluoksnį nuo labai seno galvaniškai pasidabruoto daikto paviršiaus, lengvai galima nustatyti jame esant sidabro.

Roberts'as Austen'as surado, kad švino lazdelėse, kurių vienas galas yra lydinys su tam tikru aukso kiekiu, o likusi lazdelės dalis susideda iš švaraus švino, auksas pamažėl įsiskverbia į švarų šviną. Šis procesas vyksta greičiau aukšta temperatūra, kuri, tačiau, gali būti žymiai žemesnė kaip lydymosi taškas. Jei, praslinkus tam tikram laikui, tokias lazdeles supjaustysim į lygaus ilgumo gabalus ir juos atskirai analizuosim, tai įsiti-

kinsim, kad aukso kiekis vis didėja, juo labiau artinamės prie tos lazdelės dalies, kuri pradžioje turėjo visą auksą.

Visų kietųjų kūnų palinkimas įgauti krištolinius pavidalus, turinčius tam tikrą skilimą ir kitus struktūros pažymius, griežtai skiria juos nuo skysčių. Skysčiuose kohezija veikia visomis kryptimis vienodai, o kietuosiuose kūnuose ji — įvairiose kryptyse įvairi. Kadangi kiekvienas kūnas turi ypatingą struktūrą, tai šios nukreipiančiosios jėgos turi būti kiekviename kūne skirtingos dydžio ir krypties atžvilgiais.

Krištolas susidaro augimo būdu. Krištolo augimo procesas gaminasi iš kieto kūno lydinio arba iš garuojančio tirpinio ir yra vienas gražiausių ir įdomiausių gamtos reiškinių. Paparčio pavidalo ledo marguliai (raštai), atsirandą ant langų stiklų, yra panašaus plonu sluoksniu vykstančio krištolėjimo (kristalizacijos) rezultatas. Iš pat pradžios krištolas būna to paties pavidalo, kurį paskiau, krištoluí pasigaminus, paprasta akimi pažįstame. To dėliai išorinis krištolo pavidalas yra tiktai išreiškimas ypatingos vidujinės jo struktūros.

Krištolų pavidalai. Krištolų pavidalai visuomet vartojami, kaipo priemonės, susidariusiems chemiškuose procesuose kūnams pažinti. Todėl, būtinai reikia susipažinti su svarbiausiais krištolų pavidalais.

Krištolų pavidalai skirstomi pagal jų simetrijos laipsnį. Yra 32 klasės skirtingų krištolų, bet mūsų tikslui pakaks, suskirsčius į šešias pagrindines grupes, arba sistėmas. Šios grupės turi tokius pavadinimus:

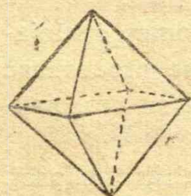
1. Taisyklingoji sistėma.
2. Ketvirtainė (kvadratinė) sistėma.
3. Heksagonalinė sistėma.
4. Rombinė sistėma.
5. Monosimetrinė, arba monoklinė, sistėma.
6. Asimetrinė, arba triklinė, sistėma.

Taisyklingoji sistėma turi tobūliausius simetrijos pavidalus (formas). Kaikurie dažnai sutinkami pavidalai yra oktaedras (49 pieš.), alūno krištolų pavidalas, kūbas (6 pieš. 6 pusl.), valgomosios druskos krištolų pavidalas, ir rombinis dodekaedras (50 pieš.), tai yra pavidalas, kuriuo krištolėja granatas.

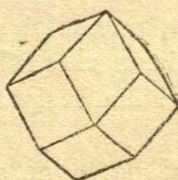
Ketvirtainė sistėma turi mažiau simetriškus pavidalus, nes šios sistėmos krištolai pailginti viena kryptimi. 51 pieš. rodo krištolinį pavidalą, kuriuo atsiranda gamtoje cirkonas

($ZrSiO_4$); jis yra branginamas, kaipo medžiaga, cirkono šviesai gaminti. Panašaus krištolinio pavidalo yra paprastasis, turįs vandens, nikelio sulfatas ($NiSO_4,6H_2O$).

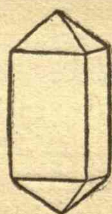
Heksagonalinės sistėmos pavidalai skiriasi nuo tik dabar aprašytų sistėmų tuo, kad krištolo pjūvis vietoje ketvirtainio yra šešiakampis, ir krištolai dažnai baigiasi šešiašone piramida. Labiausiai žinomas šios sistėmos mineralas yra putnagas (kvarcas) (52 pieš.) arba kalnų krištolas[1]. Kalcitas ($CaCO_3$), kuris chemiškai yra tolygus murmului, krištolėja skalenoedru (53 pieš.), arba romboedru (9 pieš. 7 pusl.). Šie pavidalai priguli prie ypatingo žemesnio šios sistėmos poskyrio. Paskutiniu laiku šį žemesnįjį poskyrį laiko net skirtinga sistėma (trigonaline).



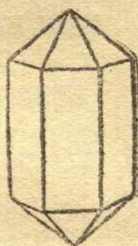
49 pieš.



50 pieš.



51 pieš.



52. pieš

Rombinė sistėma apima sutinkamus gamtoje topazo ir sieros pavidalus (1 pieš. 5 pusl.); toliau prie jos priklauso kalio permangatas (54 pieš.), kalio nitratas (98 pieš.) ir daug kitų junginių. Šios sistėmos simetrijos laipsnis jau žemesnis, o jos pjūvis yra rombas, nuo kurio ir pati sistėma gavo savo pavadinimą.

Prie **monosimetrinės sistėmos** priklauso toki pavidalai, kurie turi tik vieną simetrijos plokštumą. Gipsas $CaSO_4,2H_2O$ (55 pieš.) ir lauko špatas krištolėja šia sistėma. Prie šios sistėmos priklauso dar vyno rūgštis, cukrus (56 pieš.), kalio chloratas ir turįs vandens natrio karbonatas (Na_2CO_3. $10H_2O$).

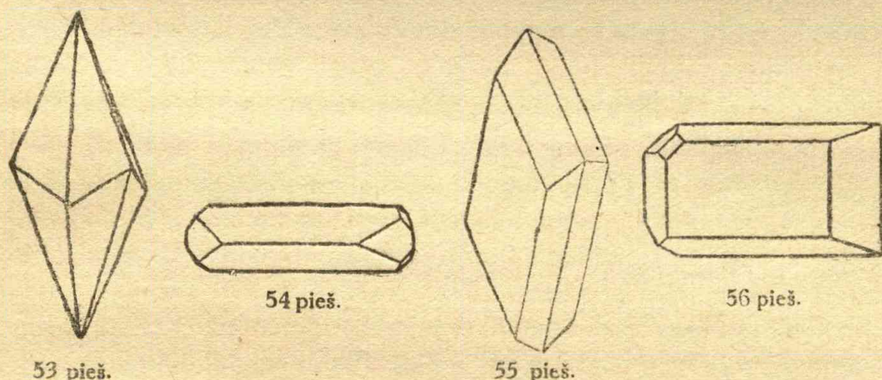
---

[1] Iš tikrųjų, putnagas priklauso prie ypatingos heksagonalinės sistėmos šalutinės klasės (trapecoedrinės-tetraedrinės).

Triklinės sistėmos krištolai neturi nė vienos simetrijos plokštumos. Vienas labiausiai žinomų šios sistėmos atstovų yra vario kuparosas $CuSO_4 . 5H_2O$ (42 pieš.).

Bet paprastai gaunamų krištolų pavidalai retai tesudaro tikras figūras. Pavyzdžiui, jei leisime augti krištolui indo dugne, tai jis, paprastai, vystysis lygia greta su indo sienelėmis ir įgaus tam tikrą iškraipytą pavidalą. Bet, jei krištolą dažnai vartysime, tai jis vystysis visomis kryptimis vienodai; tas pat galima tobūliausiu būdu pasiekti, pakabinus mažą krištolą ant siūlo tirpiny. Bet šie iškraipyti krištolų pavidalai gali būti lengvai nustatomi, nes kampai, kur susiduria krištolo šonai, nepriklausydami krištolo vystymuisi, visuomet vienodi.

Aplamai, kiekvienas kūnas turi skirtingą savo pavidalą (žiūrėk, tačiau, izomorfizmo).



54 pieš. 56 pieš.

53 pieš. 55 pieš.

Krištolų struktūra. Išorinis krištolų pavidalas rodo vidujinę mažiausiųjų dalelių struktūrą, iš kurių kūnas susidaro. Taisyklingosios sistėmos krištolai turi daug bendrų fiziškų savybių su amorfinėmis medžiagomis, kaip antai su stiklu. Pavyzdžiui, jei padarysime iš valgomosios druskos krištolo rutulėlį ir jį įleisime į švarų vandenį, tai druska visu paviršiumi tirps lygiai. Bet šios savybės neturi jokios kitos sistėmos medžiagos. Rutulėliai, padaryti iš medžiagų, priklausančių prie ketvirtainės, arba heksagonalinės, sistėmos, daugiau ar mažiau tirpsta pagrindinės ašies kryptimi, negu kuria nors kita kryptimi, ir, tokiu būdu, iš rutulėlių susidaro sukimosi elipsojidai. Kitose trijose sistėmose susidaro sudėtingesni pavidalai.

Krištolų kohezija yra įvairiomis kryptimis įvairi. Pavyzdžiui, valgomosios druskos skilimas eina lygia greta su kūbų paviršium. Iš betkurio išorinio pavidalo kalkių špato lengvai galima išskaldyti romboedras. Kalcio floridas (CaF_2) krištolėja beveik visados kūbų pavidalu, bet skaldomas duoda oktaedrą.

Nepaprastai įdomus krištolų santykiavimas su šviesa. Taisyklingame krištole šviesa išsiplečia visomis kryptimis lygiu greitumu, bet kitų sistėmų

krištoluose jos išsiplėtimo greitumas įvairiomis kryptimis įvairus; tad yra tam tikras krištolo simetrijos ir šviesos išsiplėtimo greitumo pareinamumas. Panašūs santykiai krištoluose yra ir šilimos laidume. Pavyzdžiui, jei akmens druskos plokštelę aplipinsime vašku ir į jos vidų įdėsime pašildytą metalo smailagalį, tai vaškas tirps visomis kryptimis vienodai, sudarydamas ratą aplink centrą; tai rodo, kad šilimos laidumas visomis kryptimis vienodas. Padarius tokį bandymą su kitų sistėmų krištolais, gaunami, pareinamai nuo sistėmos, elipsai arba sudėtingos lydymosi figūros.

IX SKYRIUS.

Tirpinys.

Jau dažnai esame minėję faktą, kad tam tikros medžiagos su kitomis sudaro homogeniškas sistėmas, kurias vadiname tirpiniais. Kartais šia savybe naudojamasi medžiagoms vienai nuo kitos atskirti, kaip antai: sierai atskirti nuo geležies ir sieros geležies (4 pusl.). Daugeliu atvejų medžiagoms, kurios yra ištirpusios tirpikly, leidžiame reaguoti vienai į kitą. Tokiu tirpikliu labai dažnai būna vanduo. Kad tiksliai mokėtume tirpiniais naudotis, turime su jais gerai susipažinti

Bendros tirpinių savybės. Kietas kūnas skystyje gali būti suspenduotas (66 pusl.), arba ištirpintas. Lygiu būdu ir skystis gali būti kitame skystyje suspenduotas, kaip pienas (emulsija), arba ištirpintas. Suspenduotoji medžiaga greičiau ar lėčiau nusėda ir tuo ji išoriniu būdu skiriasi nuo tirpinio. Bet, yra ir išimčių, kai suspenduotoji medžiaga taip smulkiai suskaidyta (kolojidiniai tirpiniai[1]), kad ji nenusėda ir koštuvu nesulaikoma. Opalescuojantieji, arba drumstieji, skysčiai yra suspensijos; tirpinys gi yra šviesus, skaidrus ir visai homogeniškas skystis, kuriame ištirpintos medžiagos skaidymasis tirpikly tiek tobūlas, kad net didinamaisiais stiklais negalima atskirti dalelių nuo skysčio.

Ištirpinto medžiagos susiskaidymo laipsniui nėra jokių ribų. Vienas kalio permanganato gabaliukas, tirpstąs vandeny (tamsiai raudona spalva), susiskaido viename litre vandens taip, kaip ir 20-tyse litrų vandens; tai lengvai galima pastebėti pagal spalvą. Tokiu būdu, svarbiausieji tirpinio pažymiai yra šie: nuosėdų trūkumas, homogeniškumas ir labai smulkus (molekulinis) ištirpintosios medžiagos susiskaidymas.

---

[1] Smulkiau apie kolojidinius tirpinius palygink XXX skyr.

„Tirpinio" sąvokos praplėtimas. Žodis „tirpinys" vartojamas ne tik tirpinant skysty kietą medžiagą; galima ir vienas skystis kitame skystyje tirpinti, pavyzdžiui, alkolis — vandenyje. Pašildžius paprastą vandenį, ant indo sienelių susidaro oro burbulai, kol temperatūra pasiekia virimo tašką.

Leidžiant kokias nors dujas pro vandenį, mažesnis ar didesnis jų kiekis tirpsta, o pašildžius, dujos paprastai vėl išsiskiria. Prie tirpinių priklauso druskų ir metalų lydiniai. Taigi, tirpinius gali sudaryti kietosios medžiagos, skysčiai ir dujos.

Vandenilio absorbavimas paladžiu (tarp tam tikrų ribų) arba geležimi yra tiprimo procesas. Kaikuriais atvejais kietosios medžiagos absorbuoja skysčius, o kietieji kūnai sudaro su kitais kietais kūnais homogeniškus mišinius;taigi jie yra **kieti tirpiniai.** Pavyzdžiui, sapfyras yra stipriai spalvotos medžiagos didelio bespalvio aliuminio oksido kiekio tirpinys. Taigi, turime pavyzdžius dujų, skysčių ir kietų kūnų tirpinimo.

Tirpingumo ribos. Bandymų rezultatai tarp dviejų medžiagų tarpusavio tirpingumo ribų skirstomi dviem grupėm. Kaikurios skysčių poros, pavyzdžiui, alkolis ir vanduo, gali būti vienas su kitu maišomi betkokiais santykiais. Bet norint ištirpinti paprasta temperatūra gabaliuką murmulo 100-te cm.^{3} gryno vandens, reikia jo paimti labai mažas kiekis. Esant toms pačioms sąlygoms, lygiuose vandens kiekiuose galima ištirpinti, stipriai maišant, 5 gr. kalio chlorato arba 90 gr. karčiosios druskos ($MgSO_4.7H_2O$) Kietieji kūnai tirpsta vandeny dažniausiai tik tarp tam tikrų ribų — vienais atvejais vos pastebimas kiekis, o kitais — labai didelis. Visai netirpstančių kūnų nėra. Tačiau murmulą paprastai vadiname netirpstančiu, nes jis labai mažai tetirpsta.

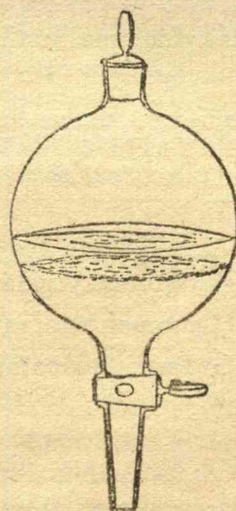
Tirpingumo pažinimas ir jo matavimas. Norėdami nustatyti, ar iketa medžiaga gali būti skystyje ištirpusi, ar ne, tirpinį košiam (filtruojam) ir išgarinam kelius filtrato lašus ant švaraus laikrodžio stiklelio. Norėdami patirti, kiek yra duotajam tirpiny ištirpusios medžiagos, sausai išgarinam atsvertą tirpinio kiekį ir nustatom liekanos svorį.

Eteras ir vanduo yra tipingas pavyzdys, kurie viens antrame tirpsta tik apribotais kiekiais. Suplakus šiuodu skysčiu, praslinkus trumpam laikui, susidaro du sluoksniai, kur eteras būna viršuj (57 pieš.). Bet, atskyrus van-

dens sluoksnį ir jį pašildžius, išsiskirs eteras, kuris galima uždegti. Antra vertus, lengva įrodyti, kad eteras ištirpino vandenį, plakamas su neturinčiu vandens vario sulfatu; pastarasis atima iš etero vandenį ir tuojau virsta mėlynu hidratu. Štai kaikurie skysčių porų su tarpusavio tirpingumu, esant 22^0 temperatūrai, pavyzdžiai:

Medžiaga.	Medžiagos gramai 100-te gr. vandens	Vandens gramai 100-te gr. medžiagos
Alkolis	neribotai	neribotai
Eteras	5,97	3,98
Chloroformas . .	0,64	0,10
Anglies sulfidas . .	0,22	0,74

Terminologija. Tirpinio dalį, kuri sudaro didžiausiąjį kiekį, vadiname **tirpikliu**, o kitas sudedamąsias jo dalis — **ištirpintąja medžiaga**, nors vidujinės priežasties šiam atskyrimui nėra. Ištirpintos medžiagos kiekis duotajame tirpinio kiekyje vadinasi **tirpinio koncentracija**. Tirpinių pavadinimas: praskiestas, labiau koncentruotas ir koncentruotas pareina nuo ištirpusios medžiagos kiekio. Išgarinus tirpiklio dalį, tirpinys koncentruojamas, o jei tirpiklį visai pašaliname, tai sakoma — **sausai išgarinti**. Jei tirpinys turi tik tiek ištirpintos medžiagos, kiek jis duotąja temperatūra gali turėti, tai jis yra **prisotintas**. Prisotinimas pasiekiamas, plakant tirpinamosios medžiagos **perteklių** su tirpikliu. Tokiu būdu, pasiektoji prisotinimo koncentracija vadinama duotosios medžiagos **tirpingumu**. Tirpiniu koncentracija išreiškiama kartais fiziškais, o kartais ir chemiškais svorio vienetais. Pirmuoju atveju, kaip anksčiau minėtoje lentelėje, duodamas ištirpintos medžiagos gramų skaičius 100-te gr. tirpiklio, arba visvien skaičius gramų 100-te gr. tirpinio.


57 pieš.

Chemiškiems svorio vienetams pritaikinti galima du atsitikimai: imant pagrindiniu vienetu ekvivalentinius svorius, ar-

ba atominius svorius. Pirmuoju atveju turime **normalinius tirpinius**, o antruoju — **molekulinius** (palygink XI skyr.).

Normalinis tirpinys turi vieną gramekvivalentą ištirpintos medžiagos viename litre tirpinio. Žodis „ekvivalentas" iki šiolei buvo vartojamas tik elementams; dabar mes jį praplečiame ir junginiams. **Ekvivalentinis junginio svoris yra tas jo kiekis, kuris eina į chemišką tarpusavio veikimą kaip tik su elemento ekvivalentu.** Pavyzdžiui, druskos rūgšties formulos svoris (36,5 gr.) yra tuo pačiu laiku ekvivalentinis jos svoris, nes jis turi 1 gr. vandenilio, o šis vandenilio kiekis gali būti pavaduojamas ekvivalentiniu kokio nors metalo svoriu. Tačiau, sieros rūgšties H_2SO_4 grammolekulos svoris (98 gr.) turi du junginio ekvivalentu, o aliuminio chlorido $AlCl_3$ molekulos svoris (133,5 gr.) — tris ekvivalentus. Taigi, normaliniai šių trijų junginių tirpiniai viename litre tirpinio turi: 36,5 gr. (HCl), $^1/_2 \times 98$ gr. (H_2SO_4) ir $^1/_3 \times 133{,}5$ gr. ($AlCl_3$). Svarbiausioji normalinių tirpinių savybė, kaip matome, yra ta, kad lygūs įvairių tirpinių tūriai turi tiek ištirpinę medžiagos, kiek reikia, kad visiškai įvyktų tarp jų reakcija. Tokios rūšies tirpiniai dažnai vartojami kiekybiniame analize. Žemiau patiektoje lentelėje nurodomi vartojamieji šiems tirpiniams pavadinimai ir sutrumpinimai.

Ištirpintos medžiagos kiekis litre tirpinio	Pavadinimai	Sutrumpinimai
$^1/_{100}$ gramekvivalento	$^1/_{100}$ normalinis	$\frac{N}{100}$, arba 0,01 N.
$^1/_{10}$ gramekvivalento	$^1/_{10}$ normalinis	$\frac{N}{10}$, arba 0,1 N.
$^1/_2$ gramekvivalento	$^1/_2$ normalinis	$\frac{N}{2}$, arba 0,5 N.
Gramekvivalentas	normalinis	N
$2^1/_2$ gramekvivalento	$2^1/_2$ normalinis	$2^1/_2$ N, arba 2,5 N.

Moliarinis tirpinys turi vieną ištirpintos medžiagos molį (grammolekulinį svorį) litre tirpinio.

Šiuo atveju vienas molekulos svoris gramais ištirpintas viename litre, pavyzdžiui, 36,5 gr. HCl, 98 gr. H_2SO_4, 133,5 gr. $AlCl_3$.

Tirpimo procesas. Kieto kūno ištirpimas skystyje surištas su pastebimu kūno savybių pasikeitimu; čia, rodos, vyksta chemiškas procesas. Bet tirpiklis gali būti garinimu lengvai

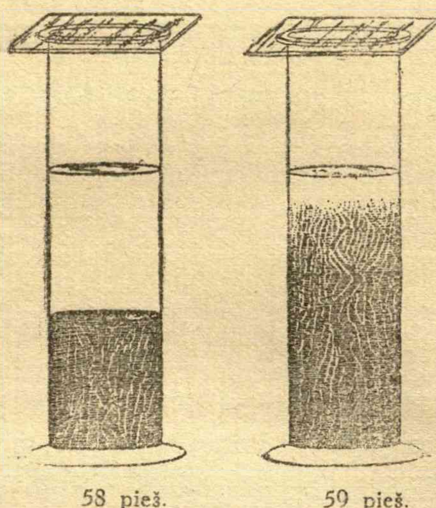
pašalintas, ir ištirpintoji medžiaga vėl gaunama nepakitusiu pavidalu. Be to, prisotinto tirpinio koncentracija negali būti išreikšta sveikais chemiškų junginių svorių kartotiniais skaičiais. Ir kitoj vietoj matysime, kad tirpingumui turi didelę įtaką nedideli temperatūros svyravimai, o chemiškų junginių sudėtis nuo temperatūros nepareina. Tad, kieto kūno ištirpimas yra savo rūšies stovio pakitėjimas, kaip maždaug skysčio pavirtimas dujomis arba kietu kūnu.

Kinetinės molekulinės hipotezos pritaikinimas tirpinio stoviui. Jau esame matę, jog kietas kūnas, kuris užima, palyginti, mažą tūrį, gali būti tirpiklio išskaidytas ir labai didelėje erdvėje, ir kieto kūno molekulos, panašiai į dujų arba garų molekulas, vienodai išsiplečia duotoje erdvėje. Taigi, tirpimo procesą galima lyginti su garinimo procesu. Kieto kūno molekulos nustoja savo sąryšio ir laisvai juda. Tačiau, nėsant tirpiklio, toks stovis negalimas; šį reiškinį lygina su garinimu, sakydami, kad kietas kūnas gali pereiti į stovį, panašų į dujų stovį tik tada, kai erdvė pripildyta atitinkamo skysčio.

Šis spėliojimas apie pavertimą ištirpintos medžiagos panašiu į dujas stoviu mus veda prie gilesnio tirpinių savybių supratimo. Dujų dėsnius ir svarbiausias jų savybes jau esame pažinę; jei mūsų spėliojimas teisingas, tai būtų galima šie dėsniai praplėsti ir ištirpintosioms medžiagoms.

Jei ant kokio nors koncentruoto tirpinio medžiagos sluogsnio pilamas kaikuris švaraus tirpiklio kiekis (58 pieš.), tai ištirpintoji medžiaga pradės lėtai skverbtis į tirpiklį (59 pieš.); galiausiai ji vienodai susimaišys su visu skysčiu. Kitais žodžiais: ištirpintos medžiagos, kaip ir dujos, turi difuzijos savybę.

Jei dujų difuzijai kliudo atitinkama skiriamoji sienelė, tai dujos spaudžia indo sieneles ir skiriamąją sienelę. Galima įrodyti, jog ištirpintos medžiagos dalelės sudaro panašų spaudimą, ir jis vadinamas **osmotiniu spaudimu.** Spaudimui įrodyti, turime dėti tarp tirpinio ir švaraus tirpiklio skiriamąją sienelę; sienelė turi būti taip padaryta, kad ji laisvai praleistų tirpiklį, bet sulaikytų ištirpintąją medžiagą. Pastarosios dalelės, atsimušdamos į skiriamąją sienelę, sudaro tokį pat spaudimą, kokį gamina ir dujos. Šis spaudimas proporcingas tirpinio koncentracijai; taigi, jis pareina nuo ištirpusios medžiagos molekulų susikrovimo ir visai atitinka dujų spaudimui. To-



58 pieš. 59 pieš.

kiu būdu Boyle'io dėsnis (42 pusl.) vienodai taikomas ištirpusioms medžiagoms ir dujoms.

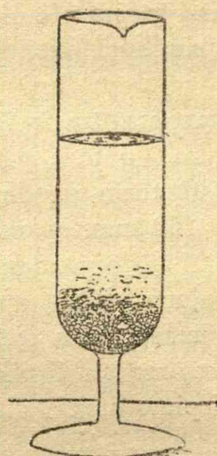
Dar tenka pridurti, kad, pašildžius tirpinį, osmotinis spaudimas didėja. Temperatūrą pakėlus vienu laipsniu, spaudimas padidėja $\frac{1}{273}$ dydžio, esančio 0^0 temperatūroj; tad Charles'o dėsnis tinka ir tirpiniams.

Kinetinės molekulinės hipotezos pritaikinimas tirpimo procesui. Pritaikinsime dabar tą pačią hipotezą tirpimo procesui ir pamėginsime išaiškinti, dėl kurios priežasties sustoja tirpimo procesas, kai tik pasiekiama tam tikra koncentracija.

Imsime, pavyzdžiui, valgomosios druskos tirpimo procesą vandenyje (60 pieš.). Kai pilame ant valgomosios druskos vandenį, tai čia vykstančio tirpinio proceso yra ta esmė, kad mažiausiosios dalelės, esančios druskos paviršiuje, nustoja savo ryšio ir pereina į skystį. Atskilusios dalelės difuzijos būdu, keliaudamos tolyn į vandenį, pamažėl nutolsta nuo kietos medžiagos paviršiaus, toms nutolus ir vėl naujos dalelės tirpsta. Jei buvo paimta pakankamai kietos druskos, tai, galiausiai, susidarys prisotintas tirpinys su kietos druskos pertekliumi ant indo dugno. Molekulų pastangos skysčio akivaizdoje nustoti kieto stovio yra savo rūšies spaudimas, kurio negalime matuoti. Tai yra vidinamasis **tirpinio spaudimas.**

Perėjusios į tirpinį, molekulos juda visomis kryptimis; todėl kaikurios jų taip prisiartina prie kietosios medžiagos, kad ir vėl nusėda. Galiausiai, susidarys pusiausvyros stovis, t. y. per tam tikrą laiko vienetą tirpstančiųjų ir nusėdančiųjų molekulų skaičius bus vienodas. Kai tirpinio koncentracija bus visur vienoda, tai ir esą labai arti kietosios medžiagos skysčių sluogsniai nebeįstengs difuzijos jėga išskirti daugiau ištirpintų dalelių, ir tada susidarys toks pusiausvyros stovis: NaCl (kietas) $\rightleftarrows$ NaCl (ištirpintas).Dalelių judėjimas tirpikly su-

daro osmotinį spaudimą. Kai tik dėl didėjančio ištirpusių molekulų skaičiaus osmotinis spaudimas pasidaro lygus tirpimo spaudimui, tad tirpinio koncentracija sustoja didėjusi. Tada tirpinys, palyginti su duotąja medžiaga, yra prisotintas. Šio proceso analogija su garų tensija ir garų spaudimu labai aiški. Čia išdėstytieji paaiškinimai sudaro pagrindą tirpinių teorijai.



60 pieš.

Nepareinamasis tirpumas. Kaip dvejos dujos mišinyje vienos nuo antrų nepareina ir kiekvienos jų taip elgiasi, lyg antrų visai nebūtų, lygiai taip yra ir su ištirpusiomis medžiagomis. Apskritai, tam tikras vandens kiekis, kuriame yra ištirpintas nedidelis kokios nors medžiagos kiekis, gali ištirpinti dar tiek kitos medžiagos, kiek ir toks pat gryno vandens kiekis. Pavyzdžiui, pra skiestas cukraus tirpinys ištirpina lygiai tiek natrio chlorido, kiek toks pat gryno vandens kiekis.

Savaime aišku, jog šitas nepareinamo tirpimo principas neveiks, kai jau turimos tirpiny medžiagos koncentracija bus didelė. Jis nepritaikomas ir tuo atveju, kai ištirpintos medžiagos chemiškai viena kitą veikia. Ypatingas tirpingumo pareinamumo atvejis yra tada, kai abi ištirpintosios medžiagos turi bendrą radikalą kaip antai: azoto rūgštis ir koks nors nitratas arba du chloridu (žiūrėk jonų pusiausvyros).

Dujų tirpingumas skystyje. Panašiais samprotavimais galima išaiškinti dujų tirpumas skystyje. Sakysime, kad viršuj vandens (61 pieš.) tūris pripildytas gryno deguonies. Dujų molekulos susiduria su skysčio paviršiumi, iš dalies įsiskverbia į viršutinį vandens sluogsnį ir ištirpsta. Ištirpusios dalelės difuzijos būdu nuvedamos; tas pats procesas pasikartoja ir galiausiai vėl eina prie pusiausvyros stovio, kuriame per tam tikrą laiko vienetą ištirpsta lygiai tiek molekulų, kiek jų išsiskiria iš tirpinio dujų pavidalu. Viso proceso metu spaudimas ir dujų koncentracija turi būti pastovūs. Pusiausvyros stoviui susidarius, skystis dujų atžvilgiu, yra prisotintas: O (dujos) $\rightleftarrows$ O (ištirpintos). Samprotavimas ir bandymais prieiname dėsnį,

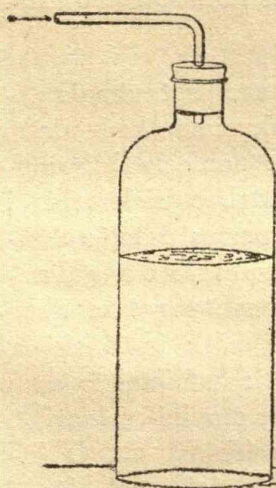
kad **prisotinto tirpinio dujų koncentracija proporcinga dujų spaudimui (Henry'o dėsnis).**

Dujų tirpingumas labai įvairus. Vienas tūris vandens 0° temperatūra ir 760 mm. spaudimu ištirpina 1050 tūrių amonijako, o tose pačiose sąlygose tas pats tūris tirpina tik apie 0,02 tūrio vandenilio. Viename tūryje alkolio 0° temperatūra ir 760 mm. spaudimu tirpsta 17,9 tūrio sieros vandenilio, arba 0,07 tūrio vandenilio. Mūsų dėsnis tiksliai pritaikomas tik toms dujoms, kurių spaudimas ar tirpumas mažas. Didelis tirpingumas, reikia spėti, iš dalies pareina nuo chemiško dujų susijungimo su tirpikliu. Bet mūsų hipoteza liečia tiktai idealų tirpimo atvejį, visai nekreipdama dėmesio į tokias kliūtis.

Kai tirpiklį liečia kelios dujos, tai galima iš anksto pasakyti, kas atsitiks. Kiekvienų dujų tirpingumas paprastai pareina nuo to, kaip dažai jų molekulos susitinka su skysčių paviršiumi, bet neturi pareiti nuo kitų dujų buvimo. Todėl, kiekvienų dujų tirpingumas yra toks, lyg būtų jos vienos su savuoju parcijaliniu spaudimu (45 pusl.). Dalton'as yra šiuos samprotavimus paskelbęs ir iš savo bandymų davinių yra padaręs šią išvadą.

Tik dabar aprašytojo principo pavyzdžiu yra oro tirpimas vandenyje; deguonis ir azotas tirpsta pagal savąjį tirpingumą ir parcijalinį spaudimą.

Pritaikius dėsnį, lengva apytikriai nustatyti deguonies santykis su azotu ištirpintame dujų mišinyje. Imsime orą 760 mm. spaudimo ir prileisime, kad deguonies su azotu tūrių santykis lygus $^1/_5 : ^4/_5$.



61 pieš.

Grynų dujų 760 mm. spaudimu tirpingumas lygus atitinkamai 4 ir 2 tūriams 100-te tūrių vandens. Kadangi parcijaliniai jų spaudimai sudaro $^1/_5$ ir $^4/_5$ atmosferų, tai 100-te tūrių vandens tirpsta $4 \times {}^1/_5 = 0{,}8$ ir $2 \times {}^4/_5 = 1{,}6$ tūrio dujų. Taigi, laisvo deguonies su azotu santykis vandenyje lygus 1:2. Jei, šildydami ištirpusias dujas, išstumsime, tai gausime dujų mišinį su 33-mis tūrių %-ais deguonies; tačiau paprastasis oras turi tik apie 20%.

Du nesumaišomu tirpikliu: susiskirstymo dėsnis. Jei suplaksime kiek nors jodo su vandenim, tai jis lėtai ištirpsta, ir, galiausiai, gauna-

mas prisotintas tirpinys, bet jis yra labai praskiestas. Jei į duotąjį jodo vandens tirpinį įpilsime tam tikrą etero kiekį ir suplaksime, tai daugumas jodo pereis į eterą, kuris nusidažys rusvai. Šis procesas vadinamas **ekstrakcija**. Jei ištirpusioji medžiaga tirpinama abiejų tirpiklių, tai nė vienas tų tirpiklių negali ištraukti iš antro viso ištirpusios medžiagos kiekio: J (vandeny) $\rightleftarrows$ (etere). Ištirpusios medžiagos abiejuose tirpikliuose susiskirstymas vyksta savuoju tirpingumo santykiu. Surasta, kad santykis, kuriuo ištirpusioji medžiaga susiskirsto abiejuose tirpikliuose, nepareina nuo ištirpintos medžiagos kiekio ir visados tas pats. Jodo vandeny ir etere susiskirstymo santykis yra bemaž 1 : 200.

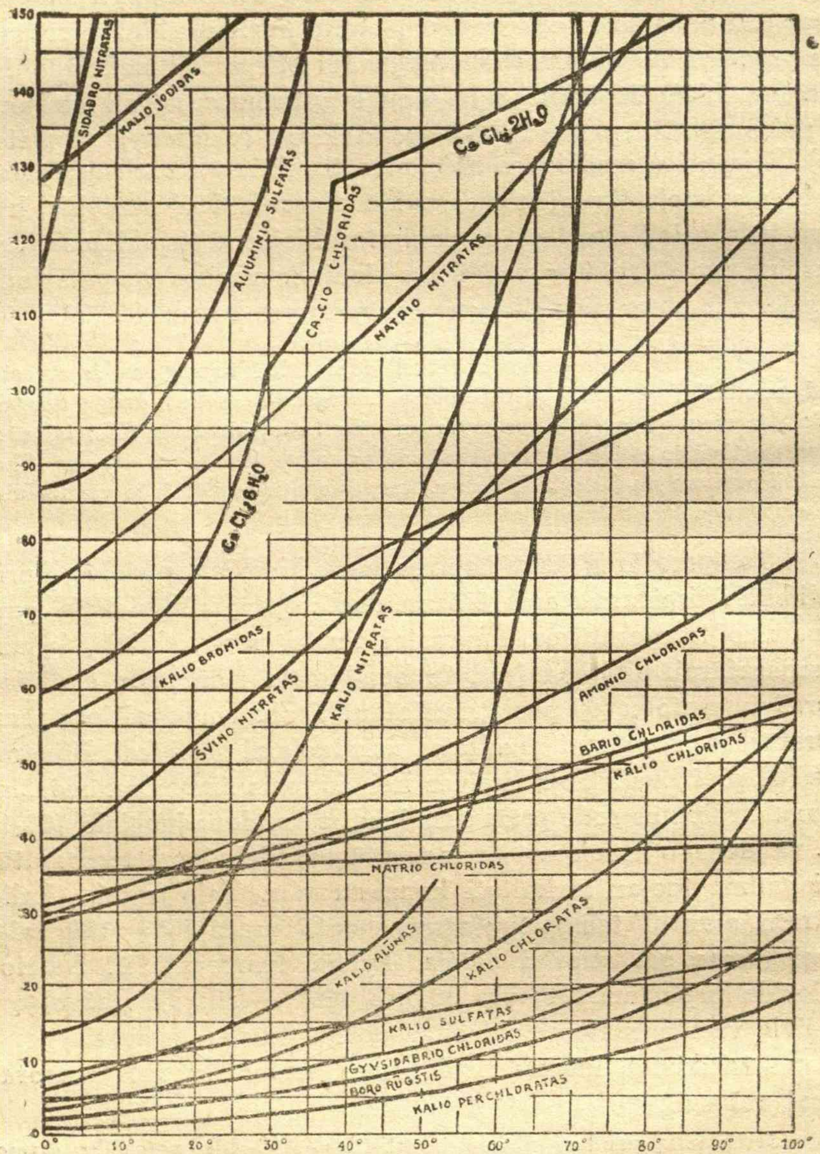
Jodo kalio tirpinys vandeny turi jodui didelį tirpingumą, ir surasta, kad, esant šiai druskai, žemutiniame sluogsnyje lieka daug daugiau jodo. Čia viena jodo dalis susijungia su jodo kaliu, virsdama KJ_3; tai nėra paprasto tirpinio atvejis, ir susiskirstymo principas jam nepritaikomas. Chemiškoji pusiausvyra (žiūrėk XIV skyr.) tarp laisvo ir surišto jodo vandeniniame sluogsnyje turi būti nagrinėjama skyrium.

Temperatūros įtaka tirpingumui. Medžiagos kiekis, kuris gali būti ištirpinamas apibrėžtame duotojo tirpiklio kiekyje, pareina nuo temperatūros. Paprastai tirpingumas didėja, kylant temperatūrai. Ši įtaka įrodyta bandymais, darytais augščiau aprašytu metodu (90 pusl.), nustatant tirpingumą įvairiose temperatūrose. Paprastai rezultatai vaizduojami grafiškai. Dijagrama (62 pieš.) vaizduoja kreives kai kurioms žinomoms medžiagoms. Ordinatos rodo gramų skaičių be vandens junginio 100-te gr. vandens, o abscisos — temperatūras; kiekvienai temperatūrai galima tuojau atskaityti koncentraciją. Taip antai, kalio nitrato, esant 0° temp., tirpingumas = 13, esant 73° = 150; taigi tirpingumas čia stipriai didėja, kylant temperatūrai. Natriochlorido tirpingumas 0° yra 35,6, o 100° — tik 39. Pažvelgę į kreivių vaizdą, matome skirtingą abiejų druskų elgimąsi.

Atsitikimai, kuriais tirpingumas mažėja kylant temperatūrai, retesni.

Jei į šaltą vandenį pilame trietilaminą, $N(C_2H_5)_3$, organišką šarmą, kuris paprastoj temperatūroj yra skystis tol, kol nustos tirpęs, tai gausime visai šviesų ir vaiskų tirpinį; pašildytas ranka, jisai tuojau pasidaro drumstas; nedidelis temperatūros pakėlimas sužadina persiskyrimą į du tam tikru sluogsniu.

Pusiausvyra prisotintame tirpiny. Kai tik tirpinys prisotinamas, tai sistėmoje daugiau jokių atmainų nebevyksta. Kiek-



Temperatūra

62 pieš.

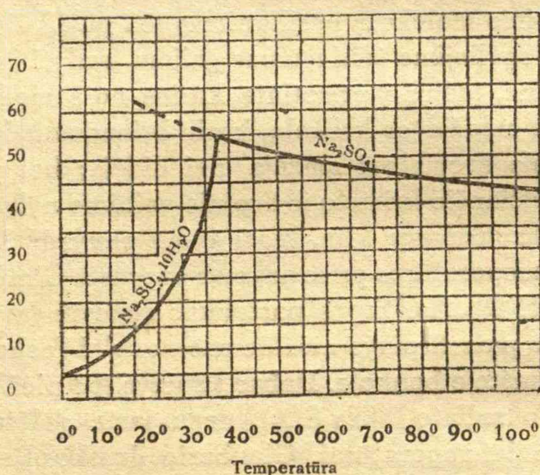
vienos fazės svorio kiekis nedaro įtakos jų koncentracijai. Esant dideliam tirpinamosios medžiagos pertekliui, tirpiny ištirpsta lygiai tiek, kiek būtų ištirpę ir iš mažesnio pertekliaus.

Prisilaikydami fazių teisyklės, taip pat prieisime tą pačią išvadą. Sistėma susideda iš dviejų komponentų, pavyzdžiui vandens ir druskos. Prisotintas tirpinys turi 3 fazes — kietąją, skystąją ir garų fazę, taigi ji turi tik vieną laisvumą, būtent temperatūrą. Pastaroji kaip tik ir nustato prisotinto tirpinio tirpingumą ir garų spaudimą.

Eidami kinetine hipoteza, turime priimti, kad kietos medžiagos ir tirpinio molekulų pasikeitimas (83 pusl.) vis dėlto dar nesustojo. Šio spėliojimo teisingumas galima įrodyti įvairiais būdais. Pavyzdžiui, įdėjus į prisotintą kurios nors medžiagos tirpinį tos pačios medžiagos krištolą, kurio briaunos ir kampai nulaužyti, krištolo svoris nei mažėja, nei didėja; bet pastebima, kad dėl besikeičiančio krištolo ir tirpinio veikimo nyksta krištolo nelygumai. Dar gauname kitą, labai aiškų pavyzdį, kai vanduo maždaug 30^0 temperatūros prisotinamas paprasta Glauberio druska ($Na_2SO_4 10H_2O$). Neištirpęs perteklius rūpestingai iš skysčio pašalinamas, o pats tirpinys atšaldomas neaklai (nehermetiškai) medvilne užkimštoje bonkoje. Dabar tirpinys (63 pieš.) turi daug daugiau natrio sulfato (Na_2SO_4), negu jame galėtų ištirpti, esant tai pačiai temperatūrai, Glauberio druskos. Bet, kadangi tirpiny nėra kieto krištolo, tai ištirpusioji medžiaga negali nusėsti, ir šis tirpinys gali ilgą laiką ištverti šiame stovyje. Tačiau, įdėjus į tirpinį nedidelį dekahidrato krištoliuką, tuojau prasidės tirpinio ir krištolo tarpusavio veikimas pagal lygtis Na_2SO_4 (ištirpintas) $\rightleftarrows$ $Na_2SO_4 . 10H_2O$ (kietas), ir iš tirpinio išsiskirs daug krištolų. Taigi, įdėtasis mažas krištolas sudaro branduolį, aplink kurį labai smarkiai vyksta krištolėjimas visame skysty.

Paprastai, šaldant koncentruotą tirpinį, iškrinta krištolai, atitikdami temperatūros puolimą. Bet kaikurių paprastųjų druskų tirpiniai, kaip antai natrio tijosulfatas (fiksuojamoji druska, vartojama fotografijoje) ir natrio chloratas, elgiasi kaip natrio sulfatas. Jie lengvai sudaro vadinamuosius **persotintus tirpinius**. Aplamai, krištolėjimas gali būti sužadinamas, dedant į tirpinį tos pačios medžiagos krištolo dalelių arba jam izomorfiškos druskos (palygink XXXI skyr.); tam jau užtenka ir labai mažų kiekių, kurių dažnai būna, kaipo dulkių dalelių, laboratorijos ore.

Metastabiliškas stovis. Pirmiau aprašytas bandymas fizikoje nesudaro vienintelio atvejo arba išimties. Dažnai atsitinka, kad, net ir tinkamoms sąlygoms esant, kaikurie fiziški reiškiniai sulėtėja arba visai nevyksta. Sistėma tada būna **metastabiliškame** stovyje: ji nėra visai metastabiliška, bet stabiliškas pusiausvyros stovis vis dėlto nėra dar pasiektas. Pav., galima atšaldyti grynas vanduo trimis arba keturiais laipsniais žemiau 0° taip, kad nepasigamintų ledo. Bet papurčius, ledas anksčiau ar vėliau iškris. Panašiu būdu galima kaitinti vanduo aukščiau



63 pieš.

100°, o jis nevirs. Vandens lašai, suspenduoti bet-kuriame to paties lyginamojo svorio aliejuje, galima kaitinti net iki 175°, o vanduo netaps garais. Taip pat galima atšaldyti drėgmės prisotintas oras, kad nesusidarytų rūkas, jei tik oras be dulkių.

Panašios rūšies persotinimo reiškiniai labai dažnai chemijoje sutinkami. Beveik kiekvienas sulėtintas nusodinimas yra tam pavyzdys. Kaip antai, bario sulfatas praskiestuose tirpiniuose nusėda tiktai lėtai. Tas pat galima pasakyti ir apie sierą, kuri išskiriama iš natrio tijosulfato tirpinio rūgštimi. Šiuo atveju negalima visiškai sustabdyti sieros išsiskyrimo net ir greitąja rūgšties neitralizacija. Tai rodo, kad lėtas druskos reagavimas į rūgštį nėra šio reiškinio priežastis.

Prisotinimas. Jei kietą medžiagą plaksime pakankamą laiką su tam tikru skysčio kiekiu, tai gausime tirpinį, tos medžiagos atžvilgiu prisotintą. Pavadinome šį tirpinį prisotintu,

bet neturime manyti, kad tirpinys daugiau nebegali ištirpinti duotosios medžiagos, vadinasi, kad jis tuo įgyja ypatingas savybes. Norėdami, pavyzdžiui, iš natrio sulfato (Na_2SO_4) pagaminti tirpinį, galime vandenį suplakti su Glauberio druska ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) arba su bevandenio natrio sulfatu. Bet, bevandenės ir vandeningos druskos visuomet elgiasi kaip visai skirtingi junginiai. Hidratas 0° temp. sudaro tirpinį, kuris 100-te vandens dalių turi 5 natrio sulfato dalis. Bet, paėmus bevandenę druską, toj pačioj temperatūroj ištirps daug sykių didesnis, negu pirmiau, druskos kiekis (63 pieš.): Na_2SO_4 (kietas) $\rightleftarrows$ Na_2SO_4 (ištirpintas). Abiejų druskų tirpimo spaudimai yra visai skirtingi. Todėl, išsitarimas „prisotintas natrio sulfato tirpinys" neturi apibrėžtos reikšmės. Kiekvienu atskiru atveju reikia tiksliai išreikšti mintis, nurodant, kuo tirpinys yra prisotintas — bevandenė ar vandeninga druska.

Vandeningo ir bevandenio junginio tirpingumas įvairiomis temperatūromis turi būti nustatomas skyrium, ir gaunamos visai skirtingos kreivės (63 pieš.).

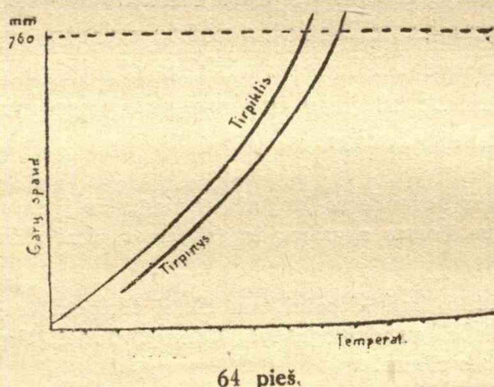
Reikia pabrėžti, kad hidratai tam tikroj temperatūroj pereina į bevandenę arba nelabai vandeningą lytį (formą). Todėl, tirpingumą galime sekti tik tam tikrose ribose.

Tirpinių savybės proporcingos koncentracijai, — garų spaudimas (tensija). Be osmotinio spaudimo yra dar daugelis kitų tirpinio savybių, kurios proporcingos tirpinio koncentracijai.

Jei į barometro tuštumą (39 pieš. 68 pusl.) įdėsime vietoje vandens vandeninius druskos tirpinius, tai pastebėsime, jog tirpinių **garų spaudimai** tomis pačiomis temperatūromis mažesni **už** vandens garų spaudimą. Gautasis skirtumas, tai yra **garų spaudimo sumažėjimas — proporcingas tirpinio koncentracijai.** Šis proporcingumas griežtai tinka tiktai praskiestiems tirpiniams (žiūrėk XVI skyr.).

Vandens garų spaudimo sumažėjimas dažnai esti labai žymus. Pavyzdžiui, 100° temperatūra 7,5% natrio chlorido tirpinys turi tik 734,1 mm. garų spaudimą, o vandens garų spaudimas lygus 760 mm. Todėl kaitinant tirpinį, temperatūra reikia kelti aukščiau (100,96°), kad jis užvirtų. Tatai sudaro beveik lygiai 0,037° vienam mm., tai yra temperatūros pakėlimo dydį grynam vandeniui, esant 100° t. (palyg. 70 pusl.).

Ši išvada galima padaryti ir iš 64 pieš. Ordinatos yra garų spaudimai, abscisos — atitinkamos temeperatūros. Gulstinis (horizontalinis) taškuotas brūkšnys rodo garų spaudimą 760 mm., kuriam esant verda kiekvienas skystis. Taigi, virimo temperatūra nustatoma garų spaudimo kreivės su gulstiniu brūkšniu susikirtimo tašku. Tirpinio kreivė eina žemiau, negu tirpiklio kreivė, bet ji su ja kartu kyla. Ji perkerta liniją, rodančią 760 mm. spaudimą, taške, kuris yra augščiau tirpiklio virimo taško, taigi jis atitinka aukštesnei temperatūrai. Kadangi maži kreivių atstumai sudaro beveik tiesius brūkšnius (linijas), tai virimo taškų atstumai beveik proporcingi statiniams (vertikaliniams) kreivių atstumams. Tai reiškia, kad virimo taško **pakilimai proporcingi** garų spaudimo mažėjimams; dėl to jie proporcingi ir **įvairių betkokios medžiagos tirpinių koncentracijai.**



64 pieš.

Panašus reiškinys pastebimas ir izomorfinių kietųjų kūnų mišiniuose, kurie daugeliu atžvilgių prilygsta tirpiniams. Pavyzdžiui, alūne vandens garų tensija didesnė negu vidutinis tų pačių garų spaudimas ore, ir todėl alūnas lengvai nustoja savo hidrato vandens (palygink 72 pusl.). Bet, įvairių alūno rūšių krištolų mišiniai (pavyzdžiui, paprasto alūno $K_2SO_4\,Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ir geležies alūno $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) vandens visai nenustoja. Vandens garų spaudimas viename alūne sumažinamas kito jame ištirpinto alūno įtaka. Tokiu pat būdu ir skruzdžių rūgšties kalcio druska $Ca(CHO_2)_2 4H_2O$ nustoja gabumo garuoti, jei ji krištolėja su bario arba stroncio druska.

Tuo ir galima išaiškinti, kodėl tirpūs (lengvai ištirpstą) junginiai (patyžtančios medžiagos) ore darosi drėgni ir galiausiai ištirpsta pritrauktame iš oro vandenyje. Dėl lengvo tokių medžiagų tirpstamumo drėgnumas iš pradžios sudaro jų paviršiuje stipriai koncentruotą tirpinį, kurio garų spaudimas, mažesnis negu oro vandens garų spaudimas. Todėl, vandens garai vis daugiau ir daugiau kondensuojasi, kol susidaro praskiestas tirpinys, kurio garų tensija lygi oro vandens garų spaudimui. Tokiomis medžiagomis koncentruota sieros rūgštis, kalcio chloridas ir magnio chloridas.

Tirpinių užšalimo taškai. Kiekvienas švarus tirpinys turi tam tikrą užšalimo tašką. Pavyzdžiui, švarus vanduo užšąla, esant 0°, o benzolas — 6°. Bet pašalinės ištirpusios medžiagos įtaka užšalimo taškas krinta. **Vienos medžiagos tirpinių užšalimo taškas žemiau švaraus tirpiklio užšalimo taško, ir šis nukritimas proporcingas ištirpintosios medžiagos koncentracijai**[1] (palygink XVI skyr.). Tai galima įrodyti, ir nagrinėjant kreives (65 pieš.). Ordinatos vaizduoja garų spaudimas, o abscisos — atitinkamas temperatūras. Ledo garų spaudimo kilimas didesnis negu vandens,ir todėl ledo kreivė eina stačiau.Esant 0°, ledas ir vanduo gali egzistuoti kartu (67 pusl.), ir garų spaudimas šiame taške abiejų yra lygūs (4,6 mm.). Jei jų spaudimas šiame taške būtų nelygūs, tai jie negalėtų ilgai kartu egzistuoti: pavidalas, turįs didesnį garų spaudimą, išgaruotų, ir jo garai kondensuotųsi ant kito pavidalo, ir toks procesas truktų tol, kol vienas pavidalas visai išnyktų.

Vadinas, tirpinio garų spaudimas visoms temperatūroms yra mažesnis, negu vandens. Dėl to, tirpinio kreivė turi perkirsti ledo kreivę žemiau 4,6 mm., taigi, atitinkamai ir žemiau 0°. Kitaip tariant ledas ir tirpinys turi lygius garų spaudimus tiktai žemiau 0° esančioj temperatūroj, ir, tik šiai temperatūrai esant žemesnei, jie gali ilgai kartu egzistuoti. Bet, ta temperatūra kaip tik yra tirpinio užšalimo taškas, vadinas, tirpinių užšalimo taškai visuomet būna žemiau negu švarių tirpiklių užšalimo taškai. Temperatūra, kuria ledas **prisotintame** tirpiny yra pastovus, vadinasi **krijohidratiškas taškas.**

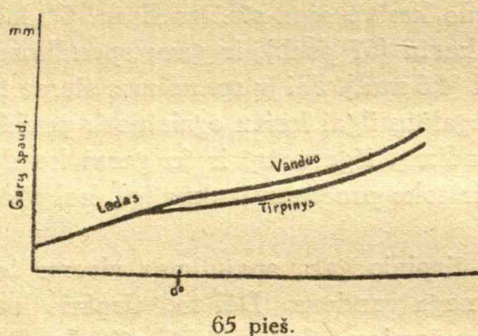
Kadangi trumpuose atstumuose ledo kreivė yra beveik tiesi linija, vedame, kad užšalimo taško nukritimai proporcingi garų spaudimo sumažėjimams, kurie savąja eile vėl proporcingi koncentracijoms. Pavyzdžiui, cukraus tirpiniai, kurie turi 100-te gr. vandens 11,4 arba 22,8, arba 34,2 gr. cukraus, užšąla atitinkamai — 0,62°, — 1,23° ir — 1,85° temperatūromis. Vandens garų spaudimo sumažinimui $^1/_{100}$ savo dydžio betkuria temperatūra atitinka užšalimo sumažinimas 1,05°.

Kasdieniniame gyvenime verčiame ledą tirpti, apibarstydami jį druska.Druska truputį tirpsta drėgname ledo paviršiuje,ir šio tirpinio akivaizdoje ledas,esant 0°,negali egzistuoti.Jis tirpsta, absorbuodamas šilimą, kol mišinio temperatūra nusileidžia iki

[1] Ledas, pasigaminęs tirpiniui užšalant, paprastai susideda iš švaraus tirpiklio — ištirpusios medžiagos jame nėra. Mūsų dėsnis pritaikomas tik šiam atsitikimui.

— 21°, tai yra iki prisotinto druskos tirpinio užšalimo taško. Taigi, jei aplinkinė temperatūra būna žemiau tirpinio temperatūros, tai druska ledo neveikia. Šiuo principu remiasi vėsinamųjų mišinių paruošimas, tai yra ledo ir įvairių tirpinių druskų mišinių.

Tirpinių tankumas. Tirpinių tankumas, arba lyginamasis jų svoris, taip pat yra koncentracijos funkcija, ir juo naudojamasi praktiškiems tikslams, norint nustatyti tirpinio koncentraciją. Pav., prekybinis amonijako tirpinys vandeny, turįs „0,88 lyginamąjį svorį", turi 35% amonijako, o sieros rūgštis, turinti „1,84 lyginamąjį svorį", jau turės 100% rūgšties.



65 pieš.

Paprastai tirpinys užima mažesnį tūrį už jo sudedamųjų dalių tūrių sumą. Pavyzdžiui, 58,5 gr. natrio chlorido, kuris užima 27,5 cm.³ tūrį, su 10 litrų vandens sudaro tirpinį, kurio tūris yra 10,0166 litrų. Taigi, tirpinio tūris didesnis už vandens tūrį 16,6 cm.³.

Tirpimo šilima. Medžiagos tirpimas vandeny vyksta, šilimą išskirdamas arba ją absorbuodamas. Šio reiškinio teorija dar nėra tiksliai išvystyta, nes čia reikia kreipti akys į daugelį veiksnių, apie kuriuos mažai tėra žinių.

Įdėtas pirmasis vandens kiekis sudaro didesnį šilimos efektą negu naujai pridėti vandens kiekiai. Tirpimo šilimos, matuojamos, tirpinant molekulos medžiagos svorį labai dideliame vandens kiekyje. Čia duodame kaikurių žinomų junginių tirpimo šilimų dydžius, išreikštus kalorijomis:

$(H_2SO_4,Aq) = +39,170$	$(NaOH,Aq) = +9780$
$(HCl,Aq) = +17,400$	$(Na_2CO_3,Aq) = +5640$
$(KOH,Aq) = +12,500$	$(CaCl_2,Aq) = +3258$
$(NaCl,Aq) = -11,80$	$(Na_2CO_3 . 10H_2O,Aq) = -16,160$
$(NH_4Cl,Aq) = -3880$	$(Na_2SO_4,Aq) = +460$
$(KCl,Aq) = -4440$	$(Na_2SO_4 . 10H_2O,Aq) = -18,760$

Kai iš tirpinio medžiaga išsiskiria, tai šilimos efektas lygus, bet su priešingu ženklu jos tirpimo šilimai. Pavyzdžiui, natrio sulfato hidratas tirpsta, absorbuodamas šilimą, bet kai jis krištolėja iš persotinto tirpinio, tai išsiskiria žymus šilimos kiekis, galįs išgarinti mažą etero kiekį. Svarbus tirpimo ir tirpingumo šilimos santykis bus nagrinėjamas kiek toliau, dėstant Van't-Hoffo judamosios pusiausvyros dėsnį.

Tirpinio apibrėžimas. Dabar galime duoti trumpą tirpinio apibrėžimą, jam atskirti, viena, nuo mišinių, o antra — nuo chemiškųjų junginių: **Tirpiniai yra homogeniški dviejų arba keleto medžiagų mišiniai, kurie nepakeitus vienos sudedamosios dalies stovio, negali būti mechanišku būdu skiriami į sudedamąsias savo dalis ir kurių savybės tarp tam tikrų ribų nuolat kinta sudedamųjų dalių santykiu.**

Pratimai:

1. Nurodyti pavyzdžių apribotam tirpingumui įvairiuose tirpikliuose.

2. Kaip galima įrodyti, sausai negarinus, kad jūros vanduo yra tirpinys, o ne švari medžiaga?

3. Išreikškite Henry'o dėsnį, naudodamiesi dujų tūriais, kurie tirpsta, esant įvairiems spaudimams (96 pusl.).

4. Jei sieros vandenilis sumaišomas su dešimtimi tūrių vandenilio, kiek iš to mišinio paims 20 tūrių alkolio, esant 0^0 ir 760 mm. spaudimui? (95 pusl.).

5. Jei vandeny ištirpintas oras virimu iš vandens pašalinamas, tai kokiu tūrio santykiu šis dujų mišinys vėl tirps, jei jis būtų dar kartą suplakamas su vandeniu?

6. Surasti pagal kreivę (98 pusl.) tirpingumas kalio nitrato, esant 15^0, kalio chlorido 30^0 ir kalio chlorato 45^0. Kokiu santykiu didėja šių druskų tirpingumas, kylant temperatūrai?

7. Išreikšti normaliu tirpiniu amonio chlorido koncentracija (lyg. svoris 1,076) prisotinto tirpinio, esant 0^0, ir kalio sulfato, K_2SO_4, prisotinto tirpinio 10^0 temperatūroj (92 pusl.).

8. Kokios yra fazės (99 pusl.) sistėmos, susidedančios iš deguonies ir jo a) augščiau 0^0, b) žemiau 0^0 prisotinto tirpinio?

9. Kai labai gerai tirpstančio junginio, kaip antai, cinko chlorido tirpinys vandens tynėje sausai išgarinamas, tai kodėl sunku paskutinės tirpiklio dalys pašalinti?

X SKYRIUS.

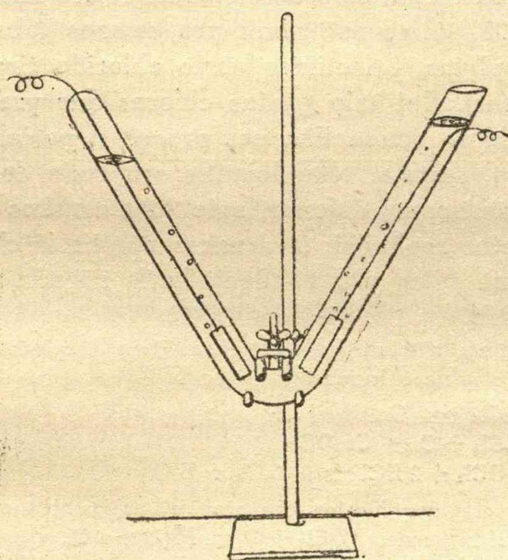
Chloras ir chloro vandenilis.

Chloras buvo surastas Scheele'io 1774 metais. Jis jį pagamino kiek žemiau aprašytu metodu iš mangano dijoksido ir druskos rūgšties. Ilgą laiką chloras buvo laikomas turinčiu deguonį junginių; tik iš Davys'o (1809 — 1818) darbų buvo nustatyta, kad jis yra elementas.

Chloras gamtoje. Palaido chloro gamtoje nėra, bet jo junginių nepaprastai daug randama. Jūros vandenyje yra daug ištirpusių chloridų. Iš 3,6% jūros vandens kietųjų liekanų apie 2,8% užima valgomoji druska (natrio chloridas, NaCl). Buvusiuose geologiškuose perijoduose dėl jūros vandens išgaravimo pasigamino milžiniški jūros vandeny ištirpusių druskų sluogsniai (klodai). Stasfurte šie sluoksniai siekia kelius šimtus metrų. Tam tikruose nuosėdų sluoksniuose yra natrio chlorido(=akmens druska, arba halitas) žymiausia dalis, kiti sluogsniai susideda daugiausia iš kalio chlorido (silvinas), magnio chlorido heksahidrato (bišofitas) ir kitų chloro junginių. Be to, chloras yra sudedamoji brangios rūdies (ragų sidabro) dalis.

Gaminimas. Chloras sunkiau pagaminamas kaip deguonis. Yra tik keletas chloridų, kaip antai, aukso ir platinos chloridai, kuriuos pašildžius išsiskiria chloras, bet jie perbrangūs ir laboratorijos tikslams neprieinami. Todėl, vartojami toki metodai, kokius esame vartoję vandeniliui gauti. Chlorui gauti naudojamasi šiais metodais: 1) imamas kokis nors chloridas ir jis skaidomas elektros srove, 2) atpalaiduojamas elementas iš jo vandenilio junginio (HCl) deguonies pagalba; deguonis susijungia su vandeniliu, 3) galiausiai galima pritaikinti ir sudėtingesni metodai kaip, paprastai, praktikuojama laboratorijose.

Chloridų elektrolizas. Leidžiant elektros srovę pro chloro vandenilio ar metalų chloridų tirpinius, šie junginiai skaidosi. Ant teigiamojo elektrodo išsiskiria chloras, o ant neigiamojo — antra sudedamoji chlorido dalis (66 pieš). Chloro vandenilio rūgščiai suskaidyti reikalinga elektros varoma jėga, ne mažesnė, kaip 1,31 voltų. Kadangi chloras tirpsta vandenyje, tai dujų pavidalu jis pasirodo tik tada, kada skystis arti elektrodo būna juo prisotintas: Cl_2 (ištirpintas) $\rightleftarrows$ Cl_2 (dujos). Aparato pavidalas neleidžia elektrolizo produktams susimaišyti.



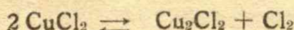
66 pieš.

Pramonei chloras dabartiniu metu dažniausiai pagal šį metodą gaminamas iš natrio chlorido arba kalio chlorido. Elektrodu vartojamas dirbtinis grafitas, nes daugelis kitų laidininkų — chloro veikiami. Kalis arba natris eina į neigiamąjį elektrodą ir ten sudaro kalio arba natrio hidroksido tirpinį, o vandenilis išsiskiria. Gautieji hidroksidas ir chloras labai plačiai vartojami technikos tikslams. Chloras spaudimu suskystinamas geležiniuose cilinderiuose arba tuojau suvartojamas chloro kalkėms paruošti.

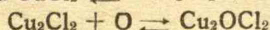
A k e r'i o metodu chloras gaunamas, elektrinant lydytą natrio chloridą be jokio tirpiklio (lydymo elektrolizas).

Palaido deguonies veikimas chloridų. Deguonis net ir aukštomis temperatūromis neveikia natrio chlorido. Sieros rūgščiai veikiant natrio chloridą arba kitą chloridą, susidaro chloro vandenilis (smulkesnio šio proceso aprašymo žiūrėk toliau). Iš chloro vandenilio galima gauti chloras, veikiant jį oro deguonimi. Šis procesas vyksta tokiomis lygtimis: $2\,HCl + O \rightleftarrows H_2O + 2\,Cl$. Bet ši reakcija eina gana lėtai, tad ji reikia pagreitinti katalizatoriumi. Šiam tikslui chloro vandenilio ir oro mišinys leidžiamas 370^0 — 400^0 temperatūromis pro pemzos gabaliukus arba susmulkintas plytas, prisotintas vario chlorido tirpiniu (D e a k o n'o procesas). Bet taip gautas chloras dar yra sumišęs su nepakitusiu chloro vandeniliu, nes procesas, pasiekęs tam tikrą pusiausvyrą, sustoja. Naudojantis oru, kaip deguoningomis (deguonies turinčiomis) dujomis, apie 20% druskos rūgšties lieka nesunaudotos reakcijai; ši druskos rūgštis iš chloro pašalinama, leidžiant dujas pro vandenį, kuris sugeria (absorbuoja) chloro vandenilį.

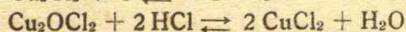
Buvo mėginta aiškinti katalizatoriaus įtaka tarpinėmis reakcijomis, kuriose dalyvauja vario chloridas:



$$2\,CuCl_2 \rightleftarrows Cu_2Cl_2 + Cl_2$$



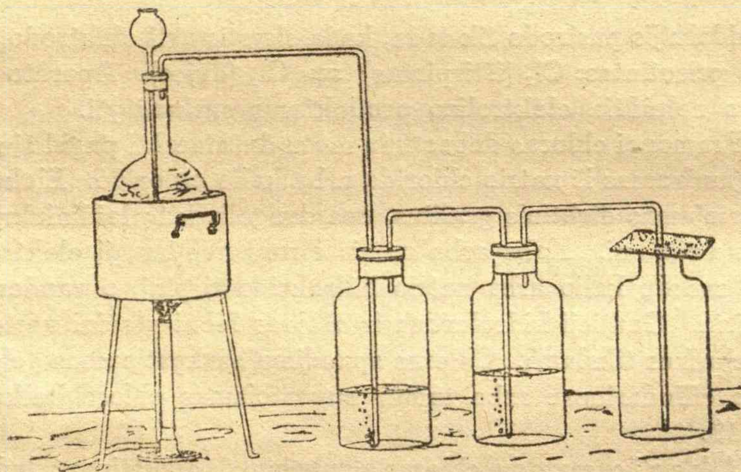
$$Cu_2Cl_2 + O \rightleftarrows Cu_2OCl_2$$



$$Cu_2OCl_2 + 2\,HCl \rightleftarrows 2\,CuCl_2 + H_2O$$

Pašildžius magnio chloridą oro srovėje, pasigamina magnio oksidas, o chloras atpalaiduojamas: $MgCl_2 + O \rightleftarrows MgO + 2\,Cl$.

Anksčiau aprašyta reakcija yra oksidacija, nors deguonis tiesiogiai su chloru ir nesijungia. Druskos rūgšties vandenilio



67 pieš.

pašalinimas turi tą pačią reikšmę, kaip ir deguonies suteikimas. Ši reakcija yra tam tikras žingsnis į oksidaciją siauresne prasme.

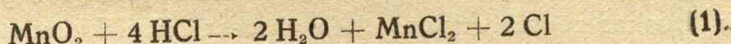
Surišto deguonies veikimas chloridų. Chloras gaunamas iš druskos rūgšties ir mangano dijoksido; pirmiau technikoje tik šiuo procesu ir buvo naudojamasi.

Šis chemiškas procesas vyksta dviem stadijom. Druskos rūgšties vandenilis jungiasi su mangano dijoksido deguonimi, gamindamas vandenį; manganas susijungia su chloru ir pagamina tetrachloridą:



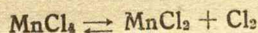
$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow 2\,H_2O + MnCl_4.$$

Mangano tetrachloridas beveik akimirksniu skyla į mangano dichloridą ir chlorą. Taigi, visas procesas turi būti taip rašomas:



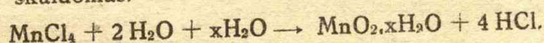
$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow 2\,H_2O + MnCl_2 + 2\,Cl \qquad (1).$$

Tetrochlorido buvimas galima tam tikru būdu išrodyti; prisotinus chloru mangano dijoksido ir druskos rūgšties mišinį 0° temperatūra ir jį tuojau įpylus į vandenį, iškrinta mangano dijoksido hidratas (V a c k e r'i s). Tetrachlorido skaidymasis yra apverčiamas procesas:



$$MnCl_4 \rightleftarrows MnCl_2 + Cl_2$$

ir, esant chloro perteklіui, vyksta viena kryptimi. Vandeniu tetrachloridas hidroliziškai skaidomas.

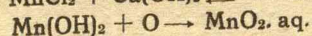


$$MnCl_4 + 2\,H_2O + xH_2O \rightarrow MnO_2.xH_2O + 4\,HCl.$$

V e l d o n'a s chloro gaminimo būdą yra žymiai pataisęs, įvesdamas susidariusio mangano dichlorido regeneraciją. Šį mangano dichloridą veikiame kalkių pienu ir paskui oksiduojame oro deguonimi.



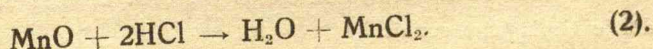
$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Mn(OH)_2$$



$$Mn(OH)_2 + O \rightarrow MnO_2.aq.$$

čia vėl susidaro mangano dijoksidas (Veldon'a s - S c h l a m 'a s).

Lygtimis (1) nurodytas procesas yra tipingas pavyzdys surištas su **valentingumo** pasikeitimu chemiškai reakcijai. Jei būtumę paėmę mangano monooksidą MnO, tai turėtume dvilinką skaidymąsi:

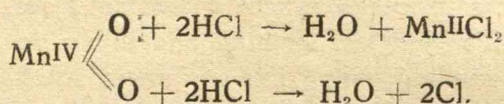


$$MnO + 2HCl \rightarrow H_2O + MnCl_2. \qquad (2).$$

Mangano dijokside $Mn^{IV}O_2^{II}$ manganas yra keturiavalentis, tai yra jis gali būti sujungtas su 4-ais vienavalenčio elemento vieneto svoriais arba su 2-m dvivalenčio elemento vieneto svoriais.Bet keturvalentis manganas su $4Cl^I$ nesudaro pastovaus junginio ir todėl lengvai išskiria $2Cl^I$. Kitaip tariant: mangano

vieneto svorio **valentingumas** kinta reakcijos metu ir pereina iš **keturiavalenčio** stovio į dvivalentį stovį.

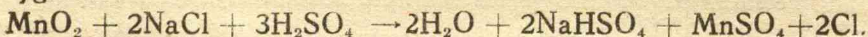
Lygtys (1) išreiškia oksidacijos procesą, kur pusė chloro vandenilio oksiduojama. Tai mums dar labiau aiškėja iš tokio lygčių rašymo būdo:



$$Mn^{IV}\begin{cases} O + 2HCl \rightarrow H_2O + Mn^{II}Cl_2 \\ O + 2HCl \rightarrow H_2O + 2Cl. \end{cases}$$

Viršutinė lygčių dalis yra dvilinkas skaidymasis, o žemutinė — oksidacija mangano dijoksido deguonies puse.

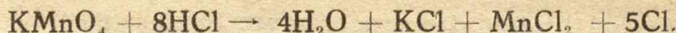
Chlorui gaminti praktikoje, be druskos rūgšties, vartojama valgomoji druska ir koncentruota sieros rūgštis (116 pusl.); čia ir druskos rūgštis susidaro. Šis procesas išreiškiamas tokiomis lygtimis:



$$MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2Cl.$$

Remdamiesi tuo pačiu principu, randame, kad ir švino peroksidas, hipochloritas, kalio bichromatas, kalio permanganatas ir daugelis kitų medžiagų, veikiamos druskos rūgštimi, taip pat gamina chlorą.

Norint gauti nuolatinę ir lengvai reguliuojamą chloro srovę, paprasčiausiai taip daroma: suskaido kalio permanganatą koncentruota druskos rūgštimi, kuri praskiesta puse savo tūrio vandens; rūgštis lašinama tam tikru piltuvėliu į kolbą (67 pieš.). Ir čia skaidymosi produktai šalia chloro yra dar vanduo ir pastovūs metalo chloridai; 4-rius permanganato deguonies vienetus atitinka 8 HCl:



$$KMnO_4 + 8HCl \rightarrow 4H_2O + KCl + MnCl_2 + 5Cl.$$

Norėdami dujas išvalyti nuo jose esančio chloro vandenilio, leidžiame jas pro plaunamą indą su vandeniu, o paskiau džioviname kitame plaunamame inde su koncentruota sieros rūgštimi. Chloras rinkti ant vandens dėl jo tirpingumo sunku.

Kinetinės molekulinės hipotezos taikinimas minėtiems procesams. Gaminant chlorą iš mangano superoksido ir druskos rūgšties, dujos susidaro gana lėtai; net ir šildymas mažai pagreitina reakciją. Reakcija čia vyksta tarp grūdų pavidalo mangano superoksido ir vandeny ištirpusio chloro vandenilio. Mangano dijoksido vandeny tirpsta labai mažai, ir todėl jo

molekulos, kurios turi reaguoti į rūgštį pagal lygtis: MnO_2 (kietas) $\rightleftarrows$ MnO_2 (ištirpintas), tėra labai negausios. Juo labiau mangano superoksidas susmulkintas, juo mažiau trukdomas kalbamasis procesas. Antra, proceso greitumas pareina nuo rūgšties koncentracijos, kuri vis mažėja.

Reakcijai pagreitinti mišinys šildomas ant vandens tynės. Aukščiausia temperatūra turi būti apie 90°, nes koncentruotoji druskos rūgštis jau žemiau jos maksimalio virimo taško (110°) išskiria dujų pavidalu chloro vandenilį. Chloras dėl to būtų sumišęs su dideliu chloro vandenilio kiekiu, ir dalis druskos rūgšties pasišalintų iš reakcijos su mangano superoksidu. Kiekvienas chemiškas bandymas reikalauja rūpestingo fiziškų sąlygų, kuriose jis geriausiai vyksta, patikrinimo.

Fiziškos savybės. Chloras yra geltonai žalios (graikiškai χλωρός, — žalios) dujos, nuo to gavęs savo pavadinimą. Jis labai erzina nosies ir gerklės gleivių plėkšneles.

Tankumas ($H = 1$), 35,79

Litro svoris, 3,220 gr.

Tirpingumas vandenyje (20°), 215 tūrių 100-te.

Kritiškoji temperatūra, + 146°

Virimo taškas (skyst.), — 33,6°

Lydymosi taškas (kiet.), — 101°

Garų spaudimas (skyst.), esant 0°t, 3,66 atm.

Garų spaudimas (skyst.), esant 20°t 6,62 atm.

Kadangi litras oro sveria 1,293 gr., tai chloras yra $1^1/_2$ sykio už jį sunkesnis. Savo tirpingumo atžvilgiu chloras užima vietą tarp sunkiai tirpstančių dujų, kaip antai deguonis ir vandenilis, ir tokių, kurios labai gerai tirpsta. Jis galima rinkti ant karšto vandens arba koncentruoto druskos tirpinio.

Northmore'is pirmasis chlorą suskystino. Kritiškoji chloro temperatūra yra nepaprastai augšta (146°), tad šios dujos galima suskystinti paprastąją temperatūra vien tik spaudimu. Chloras geltono skysčio pavidalu siunčiamas prekybai uždarytas plieno cilinderiuose. Atšaldytas iki — 101°, chloras įgauna kietą balzganai geltonos spalvos pavidalą.

Chemiškos savybės. Chloras yra labai veikli medžiaga, kuri pasižymi dar didesniu chemiškų savybių įvairumu negu deguonis.

1. Jei koncentruotas chloro tirpinys vandeny ledu atšaldomas, tai susidaro chloro hidrato ($Cl_2 . 8H_2O$) krištolai. Šis hi-

dratas, kaipo dujų hidratas, turi didelį chloro garų spaudimą ir mažą vandens garų spaudimą (palygink 68 pusl.), Esant 0°, parcijalinis chloro spaudimas yra 249 mm., o 9,6° jis lygus 760 mm. To dėliai šia pastarąja temperatūra hidratas greitai skaidosi, jei chloro spaudimas nepraneša (neprašoksta) vienos atmosferos.

2. Chloras **betarpiškai jungiasi su daugeliu elementų.** Vandenilis chlore smarkiai dega, gamindamas chloro vandenilį. Pastarasis galima lengvai pažinti, nes jis su drėgnu oru sudaro tirštus debesis, o chloras šios savybės neturi. Abiejų dujų mišinio jungimasis šaltyje ir tamsoje vyksta labai lėtai. Išsklaidytoje šviesoje jos jungiasi lėtai; bet veikiant saulės spinduliams arba nušviečiant magnio šviesa, procesas vyksta staiga ir su sprogimu. Šiuo atveju šviesa turi visai kitą reikšmę, negu sidabro chloridui besiskaidant (8 pusl.). Šiuo pastaruoju atveju šviesa palaiko procesą, kuris sustoja, kai tik šviesos veikimas sustabdomas. Tada procesas yra endotermiškas ir suvartoja energijos. Vandenilio ir chloro jungimasis yra labai ekzotermiškas, ir jam sukelti užtenka nedidelio šviesos kiekio.

Natris chlore dega, gamindamas baltus natrio chlorido debesis. Ir varis tuojau užsidega, kai jis plonų lapelių pavidalu, kurie paprastai vartojami auksinimui, įmetamas į chloro atmosferą. Fosforas chlore dega silpna liepsna, gamindamas fosforo trichloridą, tai yra skystį, verdantį 76° temperatūra:



$$P + 3Cl \rightarrow PCl_3.$$

Beveik visi labiau žinomi elementai betarpiškai jungiasi su chloru, gamindami chloridus. Išimtį sudaro azotas, deguonis, anglis. Šių elementų jungimasis su chloru gaunamas sudėtingesniais metodais. Su tauriomis dujomis chloras visai nesijungia.

Kaikurie elementai su chloru sudaro keletą junginių. Susijungus aukšta temperatūra fosforui su chloru, gaunamas fosforo trichloridas. Bet leidžiant chloro dujas į atšaldytą fosforo trichloridą, žymus chloro kiekis absorbuojamas, ir susidaro kieta medžiaga, turinti dviem atominiais svoriais chloro daugiau, tai yra fosforo pentachloridas (PCl_5).

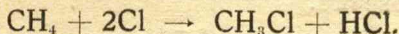
Rūpestingai išdžiovintos medžiagos su chloru lėtai jungiasi arba, matyti, su juo visai nesijungia. Pavyzdžiui, visai sausas chloras net pašildytas nesijungia su variu. Bet užtenka ir mažiausio vandens kiekio reakcijai sužadinti, taigi, tam tiks-

lui, gal būt, reikalinga drėgmė (36 pusl.). Panašios sąlygos yra ir geležiai, kuriose ji jungiasi su chloru; drėgnas chloras į geležį reaguoja labai energingai, bet sausas chloras yra visai indiferentiškas ir plieno cilinderių, kuriuose jis paprastai parduodamas, neveikia. Vanduo yra katalizatorius, pagreitinąs reakcijas, kurios be jo vyksta labai lėtai.

3. Chloras išstumia elementus iš junginių su kitais elementais. Pavyzdžiui, sušlapinus gabalėlį popieriaus terpentinu ($C_{10}H_{16}$) ir įmerkus į chloro pripiltą cilinderį, vyks smarki reakcija. Terpentino garų vandenilis jungiasi su chloru, gamindamas chloro vandenilį, o anglis labai dideliu suodžių debesies pavidalu atsipalaiduoja: $C_{10}H_{16} + 16Cl \rightarrow 16HCl + 10C$.

Chloro reakcija su sausu arba tirpiny esančiu kalio jodidu turi tokį pat pobūdį, ji yra paprastoji **laisvam chlorui patikrinamoji reakcija** (55 pusl.). Čia chloras užima atsipalaiduojančio jodo vietą ($KJ + Cl \rightleftarrows KCl + J$). Jodas yra tamsiai rusvos spalvos ir didesni jo kiekiai galima kaip tik tuo lengvai pažinti. Bet tokiu būdu chloro buvimo išrodymas nėra jautrus. Palaido chloro pėdsakams išrodyti vartojama įmirkyta filtruojamo popieriaus juostelė, turinti kalio jodido ir krakmolo klijaus emulsiją; popieriaus juostelė nuo palaido chloro tuojau nusidažo tamsiai mėlyna spalva. Surištas chloras šio efekto nedaro.

4. Angliavandenilių ir chloro reakcijos galima tam tikromis priemonėmis susilpninti, ir tada skaidymasis nevisiškas, kaip 3 pavyzdyje. Pavyzdžiui, jei metanas (balų dujos CH_4) sumaišomas su chloru ir paliekamas saulės šviesoje, tai įvyksta vieno vandenilio atomo pavadavimas (substitucija[1]) chloru:

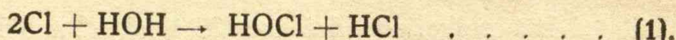


$$CH_4 + 2Cl \rightarrow CH_3Cl + HCl.$$

Šis procesas vyksta laipsniais toliau: vandenilio vienetai vienas po kito pavaduojami chloru, kol, galiausiai, pasigamina anglies tetrachloridas (CCl_4).

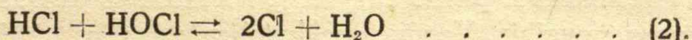
Labai įdomi ir svarbi šios rūšies reakcija vyksta, tirpstant chlorui vandeny. Žymi chloro dalis reaguoja į vandenį, pavaduodama vieną vandenilį:

[1]) Substitucija ir išstūmimas vienas į antrą panašūs tuo, kad abiem atvejais reaguoja elementas ir junginys, ir kad elementas junginyje užima kito elemento vietą. Pirmiau aprašytu atveju vienas chloro vienetas užima vieno vandenilio vieneto vietą. Bet atsipalaidavęs vandenilis neišsiskiria, o jungiasi su kitu chloro vienetu. Substitucijos procese, turi ypatingą reikšmę organiškoje chemijoje.



$$2Cl + HOH \rightarrow HOCl + HCl \quad \ldots\ldots \quad (1).$$

Bet šis procesas greit sustoja, nes tuojau pradeda eiti priešinga kryptimi; taigi reakcija yra apverčiama:



$$HCl + HOCl \rightleftarrows 2Cl + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2).$$

Esant 10^0, pusiau prisotintame chloro tirpinyje 32% virsta HCl ir HClO, $^1/_{10}$ prisotintame tirpinyje suvartojami 73% Cl. Hipochloritinė rūgštis, kurios sulig lygtimis (1) susidaro mažas kiekis iš chloro ir vandens, saulės šviesoje skyla, išskirdama deguonį: $HClO \rightarrow HCl + O$. Šio skilimo dėka nyksta medžiaga, dėl kurios tarpusavio veikimo druskos rūgštimi procesas (1) vyksta priešinga kryptimi (2), ir, kaip išvada, gaminasi sulig lygtimis (1) vis nauji HClO kiekiai, kol dar yra chloro ir kol HClO dar nedingęs iš sistėmos. Todėl, chloro vandens tirpinys reikia laikyti tamsoje, nes priešingu atveju liks vien tiktai praskiesta druskos rūgštis.

Vadinamasis baltinąs chloro veikimas beveik visuomet yra dažytos medžiagos hipochloritine rūgštimi oksidavimo rezultatas. Tai galima lengvai išrodyti bandymu. Gabalas nudažyto audeklo užmaunamas ant vielos, esančios kamštyje, kuriuo užkemša chloro pripiltą bonką; ant bonkos dugno yra truputys koncentruotos sieros rūgšties. Praslinkus 24 valandoms, nepastebima jokios gelumbės spalvos pakitimo. Bet gelumbę iš pradžių sušlapinus, ji veik akimirksniu nustos savo spalvos. Iš to aišku, jog baltinąs veikimas pareina ne nuo chloro, bet nuo hipochloritinės rūgšties.

5. Chloras prisijungia prie kaikurių junginių. Pavyzdžiui, anglio monooksidas (CO) jungiasi su chloru saulės šviesos įtaka, ir gamina lašus lakaus skysčio ($COCl_2$) (vir. tašk. $8{,}2^0$), kuris vadinamas fosgenu.

Chemiškas elemento apibūdinimas. Chloriduose vienas atominis svoris chloro ekvivalentinis vienam atominiam svoriui vandenilio arba natrio. Taigi, chloras yra vienavalentis (58 pusl.). Tik junginiuose su deguonim jis turi augštesnį valentingumą (žiūrėk XV skyr.). Chloro deguonies junginiai reaguoja į vandenį, gamindami rūgštis; taigi, chloras priklauso prie metalojidų grupės (72 pusl.). Šių tarpe chloras yra vadinamųjų halogenų atstovas (palygink XIII skyr.).

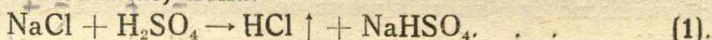
Chloro vartojimas. Chloro gaminami dideli kiekiai, baltomosioms ir dezinfekuojančioms medžiagoms ruošti. Ligų ir puvimo gemalai chloru arba hipochloritine rūgštimi tuojau suardomi.Be to,chloras turi didelę reikšmę seniai vartojamame aukso

išskyrime iš jo rūdos. Chloras auksą paverčia chloridu, o šis gali būti išskirtas iš rūdos vandenim.

Chloro vandenilis HCl.

Gaminimas iš natrio chlorido. Kaip augščiau esame matę, susijungus vandeniliui su chloru, gaunamas chloro vandenilis. Tačiau, šioms dujoms gaminti paprastai naudojamasi patogesniu metodu.

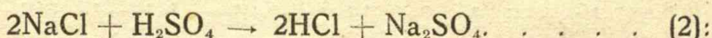
Pramonėje dideli chloro vandenilio kiekiai gaunami, kaipo pašaliniai produktai, sodos gamyboj. Laboratorijoje naudojamasi tomis pačiomis minėtomis medžiagomis: valgomoji druska veikiama, esant vidutiniškai temperatūrai, koncentruota sieros rūgštimi. Chloro vandenilis išsiskiria, ir natrio hidrosulfatas (natrio bisulfatas) lieka:



$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl \uparrow + NaHSO_4 \quad . \; . \quad (1).$$

Šiam tikslui galima naudotis 67-me pieš. atvaizduotu aparatų, bet dujos dėl didelio tirpumo neturi būti valomos vandeniu. Dėl tos pačios priežasties chloro vandenilio dujos reikia rinkti oro išstūmimo būdu arba ant gyvsidabrio.

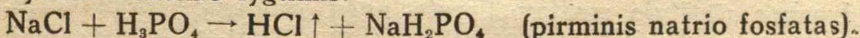
Lygtys (1) tinka tam atvejui, kai didelis sieros rūgšties perteklius veikia ribotą druskos kiekį; šiam procesui augštos temperatūros nereikia. Bet, imant daugiau valgomosios druskos ir leidžiant sieros rūgščiai veikti aukšta temperatūra, pasigamina natrio sulfatas:



$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow 2HCl + Na_2SO_4 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2):$$

Pagal procesą (1) dirbama laboratorijoje, o technikoje dėl natrio sulfato, kaipo medžiagos sodai gaminti, gavimo procesas daromas sulig lygtimis (2). Druskos rūgštis leidžiama pro kokso pripiltą bokštą, kuriame iš viršaus lyja vanduo, tirpinąs chloro vandenilį. Chloro vandenilio vandens tirpinys yra prekybos druskos rūgštis.

Rūgščių ir chloridų tarpusavio veikimas. Tenka nurodyti, kad tik ką augščiau aprašyta reakcija yra bendro chloro vandenilio gaunamo metodo pavyzdys. Vietoj natrio chlorido galima būtų imti kokis nors kitas metalo chloridas, sieros rūgštis galima būtų pakeisti kitomis koncentruotomis rūgštimis. Reakcija tarp natrio chlorido ir koncentruotosios fosforo rūgšties vyksta tokiomis lygtimis:



$$NaCl + H_3PO_4 \rightarrow HCl \uparrow + NaH_2PO_4 \quad \text{(pirminis natrio fosfatas).}$$

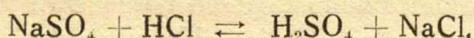
Ištyrus tos rūgšties veikimą įvairių chloridų, nustatoma kad reakcija kaikuriais atvejais vyksta labai smarkiai, o kitais — labai lėtai. Šios reakcijos vykimas pareina nuo didesnio ar mažesnio chloridų tirpumo; juo chloridas tirpesnis, (juo labiau jis tirpsta), juo smarkiau išsiskiria dujos. Pav, amonio chloridas su sieros rūgštimi reaguoja labai smarkiai, o su gyvsidabrio chloridu reakcija vyksta lėtai.

Kinetinės hipotezos taikinimas sieros rūgšties ir valgomosios druskos reakcijai. Įdėjus į prisotintą natrio bisulfato tirpinį koncentruotos druskos rūgšties, tuojau susidaro nuosėdų, susidedančių iš mažų valgomosios druskos kūbelių:



$$NaHSO_4 + HCl \rightarrow H_2SO_4 + NaCl \downarrow \quad . \; . \; . \; . \quad (3).$$

Ši reakcija kaip tik priešinga procesui (1); taigi, ji yra apverčiama ir gali eiti viena ir antra kryptimi. Tiktai esant dideliam vandens kiekiui, ji negali vykti iki galo nei viena, nei antra kryptimi:



$$NaSO_4 + HCl \rightleftarrows H_2SO_4 + NaCl,$$

kadangi imamosios ir susidarančiosios medžiagos lieka tirpiny, tai yra aišku, kad susidarančiosios medžiagos sužadina priešingą reakciją. Galiausiai reakcija visai sustos vykusi viena ir antra kryptimi. Bet reakcijose (1) ir (3) to neatsitiko. Tokiais atsitikimais stengsimės surasti pašalinimo priemones prieš reakcijai sustojant.

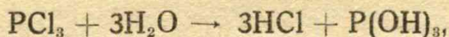
Valgomoji druska iki tam tikro laipsnio ištirpsta sieros rūgštyje: NaCl (kietas) $\rightleftarrows$ NaCl (ištirpintas), ir dėl druskos ir rūgšties molekulų susidūrimų vyksta reakcija pagal lygtis (1). Chloro vandenilis gi sieros rūgštyje netirpsta ir tuoj išsiskiria, kai tik pasigamina: HCl (ištirpintas) $\rightleftarrows$ HCl (dujos). Šiuo atveju priešinga kryptimi reakcija visai negalima; apverčiamas skilimas praktiškai vyksta iki galo pagal lygtis iš kairės į dešinę; kai tik chloro vandenilis daugiau nebetirpinamas, tad išsiskiria iš reakcijos sistėmos.

Tuo metodu paprastai reikia naudotis chloro vandeniliui gaminti.

Bet reakcijoje (3) chloro vandenilis buvo paimtas **vandens tirpiny,** ir visos chloro vandenilio ir natrio bisulfato molekulos lengvai susilietė. Be to, susidarąs natrio chloridas koncentruotoje druskos rūgštyje mažiau tirpsta negu vandenyje ir iškrinta: NaCl (ištirpintas) $\rightleftarrows$ NaCl (kietas). Bet, iškritusi valgomoji

druska priešingai reakcijai turi tokią pat menką reikšmę, kaip ir dujų pavidalu gautas chloro vandenilis pirmiau aprašytu atveju. Nors reakcijos bėgyje vis daugiau ir daugiau pasigamina valgomosios druskos ir sieros rūgšties, tačiau priešingoji reakcija žymiai neapsireiškia, nes ištirpusių aktingų valgomosios druskos molekulų skaičius yra menkas (palygink chemišką pusiausvyrą).

Kiti būdai chloro vandeniliui gauti. Tenka dar išdėstyti visa eilė svarbių reakcijų, kuriose susidaro chloro vandenilis kaip pašalinis produktas, nors tais būdais chloro vandenilio niekuomet nebus gauta daug. Veikiant vandeniui metalojidų, kaip antai, sieros, fosforo ir jodo, chloridus, vyksta apverčiamas skaidymasis. Kadangi vanduo visais tais atžvilgiais yra viena reaguojančiųjų medžiagų, tad šis procesas vadinamas **hidrolizu** (graik. ὕδωρ — vanduo ir λύσις — tirpimo procesas). Pavyzdžiui, fosforo trichloridas ir fosforo pentachloridas, reaguodami į vandenį, pagamina druskos rūgštį ir fosforitinę rūgštį, arba fosforo rūgštį:


$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow 3HCl + P(OH)_3,$$


$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow 5HCl + H_3PO_4.$$

Disocijacija vadiname apverčiamą medžiagos skilimą į dvi arba keletą kitų medžiagų; hidrolizas gi yra paprastas apverčiamas skilimas, kur vanduo yra viena reaguojančiųjų medžiagų. Visai klaidinga čia vartoti **hidrolizinės disocijacijos terminas,** kaip tai dažnai atsitinka, nes galima spėti, kad tarp elektrolizinės ir hidrolizinės disocijacijos yra tam tikras sąryšis.

Norint gauti laboratorijoje nepertraukiamą (nuolatinę) chloro vandenilio srovę, leidžiama koncentruotai sieros rūgščiai iš lašintuvėlio (lašinamo piltuvėlio) lašais varvėti į koncentruotą druskos rūgštį. Chloro vandenilis praskiestoje sieros rūgštyje daug mažiau tirpsta, negu vandeny (žiūrėk tirpumo sandaugos), ir todėl išsiskiria iš tirpinio.

Fiziškosios savybės. Chloro vandenilis yra bespalvės, turinčios troškinantį kvapą, dujos.

Tankumas (H = 1), 18,23,
Litro svoris — 1,641 gr.
Tirpumas vandeny, esant 0°, 503 tūriai 100 (šimte),
Kritiškoji temperatūra, + 52°,
Virimo taškas (skyst.), — 83,7°,
Lydymosi taškas, — 110°.

Šios dujos ketvirčiu sunkesnės už orą. Dėl didelio tirpumo vandenyje ir dėl mažo tirpinio garų spaudimo, jos rūgsta, besijungdamos su oro drėgnumu, ir gaminama druskos rūgšties debesis. Kadangi kritiškoji chloro vandenilio temperatūra labai augšta, tai jis galima suskystinti vien tik spaudimu. Ir dujų, ir skystame stovyje chloro vandenilis elektros srovės nepraleidžia. Jo tirpimo šilima lygi 17400 kalorijų.

Esant 15° ir 760 mm. spaudimui, viename tūryje vandens tirpsta 454,5 tūrio dujų, arba viename litre — 746 gr. Taigi, tas mišinys sveria 1746 gr. (42,7% HCl). Lyginamasis svoris yra 1,215. Tirpinio tūris nustatomas tokia proporcija: $1215 : 1 = 1746 : x$; $x = 1{,}437$ litro. Tokiu būdu, ištirpinus 454,6 litro chloro vandenilio dujų, jų tūris padidėja 437 cm.³ Esant 15°, lyginamasis suskystinto chloro vandenilio svoris lygus 0,8320, ir dėl to 746 gr. užima tūrį $746 : 0{,}832 = 896$ cm.³ Taigi, mišinio tūris mažesnis negu vandens ir suskystinto chloro vandenilio tūrių suma.

Pašildžius koncentruotą chloro vandenilio tirpinį, daugiau išsiskiria druskos rūgšties dujų, o ne vandens. Bet, kai koncentracija siekia 20,2%, tai druskos rūgštis 110° temperatūra nekisdama destiliuojasi. Iš praskiestos rūgšties pirmiau išsiskiria daugiau vandens, bet paskui virimo taškas pamažėl kyla ir galiausiai chloro vandenilio koncentracijai pasiekus 20,2%, turime tą pačią chloro vandenilio rūgštį su **pastoviu virimo tašku.** Todėl mišinių, turinčių panašias savybes, komponentų vieno nuo kito destiliacija atsiskirti negali. Tokių atsitikimų visuomet sutinkame, kada atskirų komponentų ir mišinių garų spaudimai būna didesni už vieno apibrėžto mišinio garų spaudimą. Bet kai vienas komponentas turi mažesnį garų spaudimą, negu kitas komponentas arba abiejų komponentų mišinys, tai šis komponentas pasiliks, o kitas išsiskirs. Sudedamųjų žibalo dalių atskyrimas gali būti tam pavyzdys.

Turinčio žemiausiąjį garų spaudimą mišinio sudėtis keičiasi su išorinio spaudimo keitimos ir atitinkamai kinta ir virimo taškas. Esant 300 mm. spaudimui ir pastoviai temperatūrai, verdančioji rūgštis turi 21,8% chloro vandenilio ir verda, suteikus 84°; esant 1520 mm. spaudimui, ji turi 19,1% šių dujų.

Spėjimas, kad chloro vandenilio rūgštis su pastoviu virimo tašku yra tam tikras junginys, neturi jokio pagrindo. Junginiai, keičiantis spaudi-

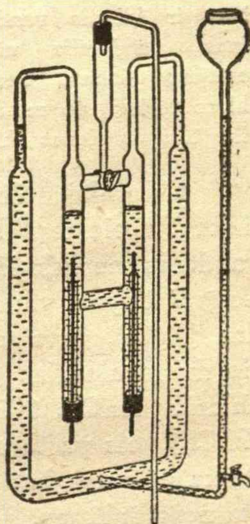
mui, nekeičia savo sudėties. Jodo vandenilio, bromo vandenilio ir azoto rūgšties tirpiniai turi tokias pat savybes. Deguonies, amonijako ir daugelio skysčių (pav., metilalkolio) vandens tirpiniai priklauso prie antrosios grupės; šiais atsitikimais dažnai būna galima labai tobūlai atskirti, nes lakesnieji komponentai, visiškai išsiskiria prieš išgaruojant vandeniui.

Chemiškosios savybės. Chloro vandenilis yra gana pastovus junginys; jis pradeda skilti į sudedamąsias dalis tik, suteikus 1800°.

Jei šiomis dujomis prisotinsime vandenį — 22° temp., tai išsikrištolės hidratas ($HCl. 2H_2O$), kuris skyla, esant — 18°. Dujų pavidalu chloro vandenilis, metalojidų, kaip antai: fosforas, anglis, siera, neveikia. Bet, daugelis metalų, kaip antai: kalis, natris, magnis, chloro vandenilį suskaido; čia atsipalaiduoja vandenilis, ir pasigamina metalo chloridas ($K + HCl \rightarrow KCl + H$). Chloro vandenilis betarpiškai jungiasi su amonijako dujomis, gamindamas kietą amonio druską ($HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$). Suskystintos chloro vandenilio dujos turi tokias pat savybes.

Sudėtis. Vandenilio ir chloro svorio santykis chloro vandenilyje lygus 1 : 35,18. Tačiau, išvedus šiuos skaičius, atsižvelgiant į atominį deguonies svorį 0 = 16, santykis bus 1,008 : 35,46.

Tūrių santykiai ištirti įvairiais būdais. Elektrolizuojant druskos rūgštį, susidaro lygūs vandenilio ir chloro tūriai. Šiam bandymui netinka 31-me pieš. atvaizduotas aparatas, nes, keliant vandenį į viršutinį rutulėlį, didėja spaudimas, ir todėl chloro vis daugiau ištirpsta, vadinasi, sumažėja chloro tūris.


68 pieš.

Chloro ir vandenilio tūrių santykiams ištirti Lothar'as Meyer'is paruošė tam tikrą aparatą, kuriam Brownler'is davė 68-me pieš. nurodytą pavidalą. Vidujinė aparato dalis yra ta pati, kaip ir 31 pieš. Elektrolizu susidariusios dujos išsiskiria pro atidarytą laiduką; kai laidukas uždaromas, tai vandenilis ir chloras eina į šoninius vamzdžius ir išstumia abiejuose visai lygius uždaromojo skysčio kiekius.

Chloro vandenilio ir abiejų sudedamųjų jo dalių tūrių santykiai gaunami labai


69 pieš.

paprastai tokiu bandymu (69 pieš.): vamzdis stipriomis sienelėmis pripildomas dujų mišinio, gauto elektrolizuojant druskos rūgštį. Atidarius vamzdį po gyvsidabriu, įsitikinama, kad dujos neišeina ir gyvsidabris neįeina. Nušvietus mišinį degančia magnio juostele, sužadinamas jojo sprogimas; atšaldžius ir pakartojus tą patį patikrinimą, įsitikinama, kad neįvyko jokių tūrio atmainų. Kaip matyti, tų bandymų vaisius (rezultatas) sutampa su Gay-Lussac'o dėsniu (76 pusl): 1 tūris vandenilio + 1 tūris chloro → 2 tūriai chloro vandenilio.

Kad lygūs vandenilio ir chloro tūriai jungiasi, virsdami chloro vandeniliu, galima įrodyti dar kitu bandymu. Vamzdis, turįs abiejuose galuose laidukus, pripilamas susidariusio, chloro vandenilio rūgštį elektrizuojant, dujų mišinio. Kai visas oras iš aparato išstumtas, abu laidukai uždaromi. Įvedus į vamzdį nedidelį kalio jodido tirpinio kiekį, chloras iš dujų mišinio atimamas. Pasigamina kalio chloridas, kuris lieka, ištirpęs vandeny, ir išsiskiria laisvas jodas, ištirpęs kalio jodido tirpinio pertekliuje (KJ + Cl → KCl + J). Taigi, čia dujų tūris sumažėjo chloro tūriu, nes, atidarius laiduką vandeny, prieina jo pusė vamzdžio, likusios gi dujos yra vandenilis.

Chloro vandenilio ir vienos jo sudedamosios dalies tūrių santykis galima lengvai įrodyti ir tokiu būdu: ilgesnis mėgintuvėlis pripildomas chloro vandenilio; greit įdeda truputį natrio amalgamos (tai yra, gyvsidabryje ištirpinto natrio) ir suplakę, galiausiai, atidaro vamzdį gyvsidabryje. Čia susidaro natrio chloridas ir laisvas vandenilis; gyvsidabrio prieina pusė vamzdžio. Vadinasi, vandenilis užima pusę chloro vandenilio tūrio. Iš pirmo bandymo žinome, kad vandenilio tūris kalbamajame junginyje lygus chloro tūriui; tuo remdamiesi, galime padaryti išvadą, kad vienas vandenilio tūris ir vienas chloro tūris gamina du chloro vandenilio tūriu.

Chloridai. Chloridai bus skyrium aprašyti prie juos atitinkančių elementų. Čia tenka bendrai pabrėžti, kad chloridai vandeniu nesuskaidomi, taigi, metalų chloridai dažniausiai lengvai tirpsta vandenyje. Išimtis sudaro tiktai sidabro chloridas (AgCl), gyvsidabrio monochloridas (Kalomelis HgCl), vario monochloridas (CuCl), aukso monochloridas (vienas aukso chloridų AuCl), talio monochloridas (TlCl) ir švino dichloridas ($PbCl_2$). Šis pastarasis chloridas, palyginti, lengviausiai tirpsta; tenka pridurti, kad karštame vandenyje jis žymiai geriau tirpsta negu šaltame.

Chemiškos chloro vandenilio rūgšties savybės. Chloro vandenilio tirpinys vandeny savo chemiškomis savybėmis griežtai skiriasi nuo savo dujų; jis yra stipri rūgštis, kuri lakmaus popierių nudažo raudonai. Sausos ir suskystintos dujos šios savybės neturi. Tirpinys, kaip jau matėme, gerai praleidžia elektros srovę ir susiskaido (palygink 107 pusl.).

Daugelis metalų druskos rūgštyje tirpsta, išstumdami vandenilį ir gamindami metalų chloridus (53 pusl.). Cinkui reakcija reiškiama tokiomis lygtimis:



$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H.$$

Cinkas neveikia **suskystintų** chloro vandenilio dujų ir net jo veikimas šių dujų tirpimo daugelyje kitų tirpiklių (ne vandenyje) nėra labai stiprus. Alkolinis tirpinys elgiasi taip, kaip vandeninis. Bet chloro vandenilio tirpiniai toluole, benzole ir kituose angliavandenilių junginiuose, kuriuose šios dujos gana gerai tirpsta, cinko ir kitų metalų vos teveikiami. Šie ir kaikurie kiti faktai, apie kuriuos bus toliau kalbama, rodo, jog vandenyje ištirpusios medžiagos turi ypatingą stovį.

Chloro vandenilio tirpinys vandenyje tirpina daugumą metalų oksidų. Pavyzdžiui imsime cinko oksidą ir cinko hidroksidą:



$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$$



$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_3O.$$

Šiose reakcijose laisvas vandenilis neišsiskiria, nes su juo susijungia oksido deguonis arba hidroksido hidroksilas, gamindamas vandenį. Bet abiem atvejais gaunamas metalo chloridas.

Ta proga tenka paminėti, kad ir iš kitų rūgščių su oksidais ir hidroksidais susidaro vanduo ir chloridą atitinkąs junginys.

Be tik dabar minėtų chloridų gaminimo metodų, jau esame susipažinę ir su kitais. Paprasčiausias yra tiesioginis elemento jungimasis su chloru ($Zn + 2Cl \rightarrow ZnCl_2$). Kito metodo pavyzdžiu yra sidabro chlorido nusodinimas ($AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$). Tik menkai tirpstą chloridai gali būti lengvai gaminami šiuo metodu. Susidarymu nuosėdų, pavyzdžiui sidabro chlorido nuosėdų, naudojamasi tirpiny ištirpusio chlorido buvimui įrodyti.

Prekybos druskos rūgštis yra geltonas skystis, turįs daugelį priemaišų. Paprasčiausią priemaišą sudaro geležies chlori-

das, nuo kurio žymiai pareina geltonoji druskos rūgšties spalva; be to, joje yra kaikurių geltonai nudažančių organiškų medžiagų, arseno chloridas ir laisvas chloras. Šiai rūgščiai išgaravus, paprastai gaunama sausa liekana, kuri ir sudaro kalbamąsias priemaišas. Kadangi druskos rūgštis parduodama sulig lyginamuoju jos svoriu, tai ji dažnai falsifikuojama; dedama kalcio chlorido, kuris padidina lyginamąjį jos svorį.

Chemiškų procesų suskirstymas ir atitinkami pratimai. Ikišiolei esame apibrėžę tokias chemiškojo skilimo rūšis: susijungimas (7 pusl.), skaidymasis (7 pusl.), disocijacija (73 pusl.), išstūmimas (56 pusl.), pavadavimas (113 pusl.), apverčiamas skilimas (7 pusl.), hidrolizas (117 pusl.), oksidacija, (34 pusl.), redukcija (35 pusl.) ir elektrolizas (51 pusl.). Vienų šių rūšių procesai iš dalies apverčiami, o kitų — ne. Kaikurios reakcijos galima priskirti vienam ir kitam keitimosi skyriui, atsižvelgiant į tai, koks duotojo proceso pobūdis. Praktiškai, žinoma, labai svarbu kiekviena chemiškoji reakcija, su kuria tenka susidurti, priskirti vienam atitinkamam minėtųjų skyrių. Pratimams taip reakcijas klasifikuojame:

1. Šilimos veikimas platinos chloro vandenilio rūgšties,
2. Kalio veikimas vandens,
3. Šilimos veikimas kalio chlorato,
4. Chloro veikimas metalų,
5. Chloro veikimas terpentino,
6. Chloro veikimas kalio jodido,
7. Chloro veikimas metano,
8. Anglio monooksido veikimas chloro,
9. Saulės šviesos veikimas hipochloritinės rūgšties,
10. Sieros rūgšties veikimas valgomosios druskos,
11. Cinko oksido veikimas druskos rūgšties,
12. Cinko veikimas druskos rūgšties.

XI skyrius.

Molekuliniai ir atominiai svoriai. Iš visų remiantis molekuline hipoteza padarytų išvadų A v o g a d r o hipoteza (80 pusl.) chemijos mokslui reikšmingiausia ir vaisingiausia; taigi dabar paaiškinsime keletą svarbiausių jos pritaikinimų. Šie pastarieji itin liečia reliatyvių įvairių dujinių medžiagų „molekulinių svorių" nustatymą ir tinkamų dydžių chemiškiems vieneto svoriams paskyrimą. (Atominiai svoriai, žiūrėk 23 pusl.).

A v o g a d r o hipotezos paaiškinimas. Pirmiausia turime gerai įsivaizduot dėsnio turinį, kad, esant vienodai temperatūrai ir vienodam spaudimui, lygiuose visų dujų tūriuose yra lygus molekulų skaičius. Taigi, einant šiuo dėsniu, pavyzdžiui, esant 100° ir 760 mm. spaudimui, vidutinis molekulų vienos nuo kitos atstas turi būti lygus. Ši savybė nepareina nuo dujų prigimties. Esant pastoviam spaudimui ir pastoviai temperatūrai, molekulų skaičius inde bus lygus, neatsižvelgiant į tai, ar indas pripildytas deguonies, ar anglio dijoksido, ar dujų mišinio — oro. Taikant Avogadro dėsnį tolimesniam kursui, spaudimo ir temperatūros pastovumas nebus kaskart skyrium minimas.

Ši A v o g a d r o hipoteza t i k s l i tik idealioms dujoms, tai yra tokioms dujoms, kurioms griežtai tinka B o y l e'io ir C h a r l e s'o dėsnis. Bet kadangi visos dujos nuo šios taisyklės daugiau ar mažiau nukrypsta ir šis nukrypimas įvairioms dujoms įvairus, tai ir dujų molekulų tankumas dvejose dujose nėra visai tiksliai lygus. Net ir vandeniliui A v o g a d r o hipoteza nevisai absoliutiškai pritaikoma, bet jo nukrypimas yra vos teišmatuojamas; chlorui tas nukrypimas yra $1^1/_2\%$. Tačiau, šie nežymūs netaisyklingumai nekliudo A v o g a d r o hipotezą taikyti chemijai.

Molekuliniai svoriai.

Reliatyvūs molekulų svoriai. Yra žinoma, kad lygūs įvairių dujų tūriai, esant lygioms sąlygoms, turi labai skirtingus

svorius arba, kitaip sakant, įvairių dujų tankumai yra visai skirtingi, nors sulig A v o g a d r o hipoteza molekulų skaičius vienodas. Mažiausią tankumą turi vandenilis, chloras 35 sykius sunkesnis, o gyvsidabrio chlorido garai (sublimatas) 134 sykius sunkesnis kaip vandenilis. Kadangi įvairūs lygių tūrių svoriai yra lygaus molekulų skaičiaus svoriai, tai svorio skirtumas pareina nuo skirtingų molekulų svorių. Todėl, **dujų tankumai gali būti laikomi matu reliatyviniams atitinkamų dujų molekulų svoriams.** Nepaprasta šios išvados reikšmė chemijai mums paaiškės, toliau šį klausimą benagrinėjant. Įprastiems vienetams atitinkami kaikurių dujų tankumai sustatyti abiejose pirmose šios lentelės eilėse:

	Vieno litro svoris 0° ir 760 mm. gram.	Tankumas oras = 1.	Pastebėtasis mol. svoris.	Pataisytasis mol. svoris.
Vandenilis	0,08987	0,0695	2,012	2,016
Deguonis	1,429	1,105	32,00	32,00
Azotas	1,251	0,967	28,00	28,02
Chloras	3,220	2,490	72,01	70,92
Chloras vandenilis . .	1,641	1,269	36,69	36,468
Anglio dijoksidas . .	1,977	1,529	44,22	44,00
Sieros vandenilis . . .	1,537	1,189	34,43	34,086
Amonijakas	0,77	0,597	17,29	17,034
Sieros dijoksidas . .	2,927	2,264	65,55	64,07
Vanduo	0,8045	0,622	18,016	18,016
Gyvsidabris	8,87	6,86	198,4	200,6
Oras	1,293	1,00	28,955	(mišinys).

Vandens (vir. taškas 100°), gyvsidabrio (vir. tašk. 357°) garų tankumai nustatyti augštomis temperatūromis ir perskaičiuoti į 0° ir 760 mm. Antroji skaičių eilė gauta iš pirmosios tokia proporcija:

1,293 (1 litro oro svoris) : 1,00 (oras = 1) = 1 litro betkokių dujų svoris : x (tankumas).

Visi pirmos eilės skaičiai liečia lygius tūrius (1 litras), o kadangi antroji eilė yra pastovaus santykio su pirmąja, tai tūris visiems abiejų dalių dydžiams yra tas pats; antroje eilėje tas tūris lygus $\frac{1}{1,293}$ litro.

Taigi, sulig A v o g a d r o hipoteza tankumų skaičiai parodo reliatyvius atitinkamų medžiagų molekulų svorius. Dėl **priežasčių, su kuriomis mums dar teks susipažinti,** tankumai trečiojoje skaičių eilėje perskaičiuoti, imant vienetą deguonį

= 32. Tokiu būdu, iš dujų tankumų bandymų tiesiog gauname išvestus molekulinius svorius. Ketvirtoje skaičių eilėje iš atominių svorių išvesti molekuliniai svoriai. Trečios ir ketvirtos eilės skaičiai nors ir truputį skirtingi, bet labai artimi. Skaičių nukrypimai aiškinami tuo, kad dujos, esant net normalioms sąlygoms, 0° ir 760 mm. spaudimu, nesilaiko paprastųjų dujų dėsnių.

Dujų tūris, kurį užimtų tam tikras dujų kiekis 0° ir 760 mm., jei tai būtų idealiosios dujos, tiksliau galima apskaičiuoti pagal tokias dujų lygtis, kurios (Van der Vaals'o ir D. Berthellot'o) yra sudarytos, dedant į pamatą dujų nukrypimus nuo paprastųjų dujoms taikomų dėsnių ir kurios tokiu būdu geriau atatinka faktus. Iš tokiu būdu išskaičiuotų tūrių galima išvesti „ideališkasis" dujų tankumas; o iš išskaičiuotų dujų tankumų išvesti molekuliniai svoriai sutampa su teoriniais labai mažomis bandymo klaidų ribomis.

Molekuliniai svoriai. Kaip matėme, galima nustatyti reliatyvus molekulų svoris dujoms arba tokioms medžiagoms, kurios gali virsti dujomis; reliatyvų medžiagos molekulų svorį trumpai vadiname **molekuliniu svoriu.** Reliatyvių molekulinių vieneto svorių suradimas remiasi samprotavimu, kad dėsniai, pagal kuriuos susidaro chemiškieji junginiai, turi būti suderinami su molekulinių svorių dydžiais; pirmose dviejose lentelės eilėse nurodyti tankumai yra grynai fiziški dydžiai, neturį jokio santykio su chemiškais faktais.

Chemiškas junginys susideda iš dviejų arba keleto elementų tam tikrais svorio santykiais; taigi ir junginio molekulos privalo turėti elementus tam tikrais svorio santykiais. Todėl nustatome, kad molekula susideda iš mažesnių dalelių, kurias vadiname **atomais.** Atomai (neskaidos) yra nedalomi ir, atomams susijungus, susidaro molekulos. Šis įsivaizdavimas sudaro išeinamąjį tašką atomų hipotezai, kurią smulkiai išdėstysime tolimesniame skyriuje; sąryšy su tuo įsivaizdavimu susidaro dvi išvados. Kadangi galime nustatyti reliatyvius molekulinius svorius, tai turime sugebėti, remdamiesi susijungimo svorių dėsniu, surasti ir reliatyvius atomų svorius, ir atbulai: tam tikrų elementų atominių svorių suma turi būti lygi molekulos svoriui. Tokiu būdu, reliatyvių molekulinių svorių lentelė turi būti nustatoma sulig reliatyviais atominiais svoriais taip, kad pirmieji turėtų savyje pastaruosius. Kitais žodžiais, molekuliniai svoriai turi būti pagrįsti susijungimo svoriais. Vadinasi, molekuliniai

svoriai turi atitikti sąlygą, kad kiekvieno vandenilio junginio molekuloje vandenilio svoris mažiausia būtų 1,008. Pagrindinis taškas jungimosi svoriams nustatyti yra deguonies jungimosi svoris; todėl ir molekuliniams svoriams vienetu imame deguonį. Kad vandenilio junginiuose visuomet būtų mažiausias vandenilio vienetas, turime imti **molekuliniam deguonies svoriui 32.** Trečioje (124 pusl.) lentelės eilėje tankumai perskaičiuoti, imant O = 32 tokia proporcija:

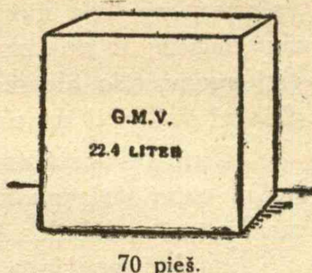
Deguonis tankumas : medžiagos tankumas = 32 : x. Taip antai, imdami pirmosios eilės tankumus, vandeniui, pavyzdžiui, gausime: 1,429 : 0,8045 = 32 : x (= 18,016). Taigi molekuliniam svoriui gauti vieną dujų litro svorį dauginame iš $\frac{32}{1,429}$.

Kadangi gramas yra svorio vienetas, tai 32 gr. deguonies arba 18,016 gr. vandens vadiname **grammolekuliniu svoriu.** Tenka pastebėti, kad 32 gr. nėra vienos deguonies molekulos svoris, bet yra labai didelio deguonies molekulų skaičiaus svoris; svarbu, kad 18,016 gr. vandens arba 36,47 gr., hidrochlorido išreiškia to paties molekulų skaičiaus svorius. Vietoj grammolekulinio svorio trumpiau sakoma **moliarinis svoris,** arba **molis.** Taigi, chloro molis yra 70,9 gr. elemento ir hidrochlorido molis — 36,468 gr. junginio.

Grammolekulinis tūris. Lygiai 32 gr. deguonies dujų arba molekulinio svorio betkokių dujų normaliose sąlygose užimtas tūris vadinamas grammolekuliniu tūriu. Jis, pavyzdžiui, skaičiuojamas iš proporcijos: x : 32 = 1 : 1,429; x = 22,39 litrų; arba tiesiog **22,4 litro.** Tai yra betkokios dujų pavidalo medžiagos molekulinio svorio užimtas tūris. Todėl, jis vadinamas **grammolekuliniu tūriu** (G. M. V.), arba **moliariniu tūriu.** Jis galima apibrėžti tūriu, **kuriame yra vienas molis (grammolekulinis svoris) betkokių dujų 0° ir 760 mm.** Esant kitoms temperatūroms ir kitiems spaudimams, G. M. V. turi kitus atitinkamus dydžius.

G. M. V. mums teikia vaizdą molekuliniam svoriui suprasti. Tūris vaizduojamas kūbu 28,19 cm. ilgio briaunomis (70 pieš.). Šiame tūryje molekulų skaičius, nepareinamai nuo dujų rūšies, yra vienodas. 0° ir 760 mm. jis turi molekulų skaičių, atitinkantį 32 gr. deguonies. Betkokių šį tūrį pripildančių dujų svoris santykiuoja su 32 gr., kaip vienas šių dujų molekulos svoris su deguonies molekulos svoriu. **Todėl metodas mo-**

lekuliniam svoriui surasti galima nustatyti paprasčiau negu pirmiau (125 pusl): **atsveriama žinomas dujinės medžiagos tūris betkokioje temperatūroje ir betkokiu spaudimu; tūris perskaičiuojamas į 0° ir 760 mm., ir proporcija išskaičiuojama 22,4 litro svoris** (žiūrėk 1, 2, 3, 5 pratimų). Kiekvienos medžiagos kiekis, pripildąs 0° ir 760 mm. spaudimu G. M. V. kūbą, **yra medžiagos vieneto kiekis visoms teorinėms chemijos išvadoms.** Jis yra realiatyvus medžiagos molekulų svoris. Šiuo dydžiu tuojau pasinaudosime a t o m i n i a m s s v o r i a m s nustatyti.



70 pieš.

Aišku, jog ne visi grammolekuliniai svoriai užima visai tiksliai lygius tūrius. Menki molekulinių tūrių skirtumai aiškinami nukrypimais nuo dujų dėsnių (81 pusl.). Molekulinio tūrio dydžiai, kurie gaunami iš įvairių dujų litro svorių, yra tokie: vandenilis 22,40, deguonis 22,39, azotas 22,45, chloras 22,01; hidrochloridas 22,22; anglio dijoksidas 22,26, vanduo 22,39, gyvsidabris 22,55, Ideališkosioms dujoms vidutinišku dydžiu yra beveik 22,4 litro; tokį skaičių mes esame ir vartoję.

Atominiai svoriai.

Atominių elementų svorių nustatymas. Svarstydami jungimosi svorius (21 pusl.), kad ir surađome bendrus pagrindus chemiškųjų vieneto svorių sistėmai, bet dar nesugebėjome, atskirų dydžių tiksliai nustatyti. Remdamiesi daugelių junginių analizų, surađome ekvivalentinius svorius, bet ikišiol tegalėjome tvirtinti, jog ekvivalentinis elemento svoris arba koks nors jo sveikas kartotinis sudaro junginį su kitais elementais. Nenustatytas parinkimas tinkamo dydžio jungimosi svoriams buvo ilgų mokslininkų ginčų ir didelės painiavos priežastimi. Visai taisyklinga chemiškųjų svorių ir formulų sistėma buvo sutvarkyta tik tada, kai pradėjo griežtai taikyti jungimosi svorių palyginimą su molekuliniais svoriais, kaip bus tuojau mūsų nurodyta.

Atominių svorių nustatymo metodas visai paprastas. Chemišku kiekvienos medžiagos svorio vienetu esame nustatę tą kiekį, kuris dujų stovy 0° ir 760 mm. spaudimu užima G. M. V. (22,4 litro). Dabar ieškosime chemiškų vieneto svorių e l e m e n t a m s , kurie yra kiekviename junginyje. Mes įsi-

vaizduojame, kad kūbas (70 pieš.) nuosekliai pripildomas įvairių junginių ir analizu kas kartas nustatomas kiekvieno junginį sudarančio elemento svoris. Tam reikia kiekvienai medžiagai padaryti du eksperimentai:

Pirmiau nustatome tankumą ir iš to gauname grammolekulinį svorį, tai yra kūbą pripildantį kiekį arba reliatyvų medžiagos molekulos svorį, deguonies atžvilgiu.

Paskui medžiaga turi būti analizuojama; tokiu būdu gaunamas kiekvienos sudedamosios dalies kiekis grammolekuliniam svory arba atskirų sudedamųjų dalių kiekis kiekvienoje molekuloje.

Pavyzdžiui: kūbas pripildytas 36,468 gr. chloro vandenilio, kuris suskaidytas duoda 1,008 gr. vandenilio[1]) ir 35,46 gr. chloro.

Tinkamam atominiam duotojo elemento svoriui nustatyti reikia nustatyti tankumai ir analizas atlikti, kiek galima, didesnio to elemento junginių skaičiaus, ir palyginti įvairūs G. M. V. (grammolekuliniuose tūriuose) surasti elemento kiekiai. Mes parenkame tą dydį, kurio atžvilgiu visi kiti sudaro sveikus kartotinius; tad gauname elemento atomo svorį, deguonies molekulos svorio atžvilgiu. Junginiuose gali būti vienas, du, trys arba daugiau elemento atomų.

Jei mums, pavyzdžiui, reikia surasti atominis chloro svoris, tai pasinaudojame pirmiau išvesta chloro vandenilio analizo išdava (rezultatu); imsime paskiau kitą chloro junginį, pavyzdžiui fosforo oksichloridą. Bandymu surastas molekulinis svoris yra 153,42. Paskui analizu nustatome sudedamųjų dalių santykį ir, kaip paprastai, nurodome sudėtį nuošimčiais. Išdavos. gauname fosforo 20,23, chloro 69,34, deguonies 10,43. Šiame santykyje šie trys elementai turi būti taip padalyti, kad jų suma būtų lygi molekuliniam svoriui 153,42. Taigi, gausime 31,01 gr. fosforo, 16 gr. deguonies ir 106,38 gr. chloro.

Visai atitinkami tyrimai daromi ir su kitais chloro junginiais, jei jie gali būti paverčiami dujomis. Randame, kad visokiariopi chloro kiekiai 35,46 gr. sudaro sveikus kar-

---

[1]) Tenka pabrėžti, kad reliatyvių vienetų molekuliniams svoriams neturi būti imamas dydis, mažesnis kaip 32 gr. deguonies, dėl to, kad vienodas chloro vandenilio molekulų skaičius turėtų 1,008 gr. vandenilio, ir atominis šio elemento svoris nebūtų mažesnis už vienetą.

totinius. Pavyzdžiui, fosforo oksichlorido chloro kiekis yra 106,38 = 3 × 35,46; taigi, 35,46 yra vieneto kiekis, vadinasi **atominis** chloro elemento **svoris.**

Šioje lentelėje nurodyti kaikurie kiti pavyzdžiai:

Medžiaga.	Molekuliniai svoriai.	Sudedamųjų dalių svoriai moliais						Molekulinė formula.
		Vandenilis.	Chloras	Deguonis	Fosforas.	Anglis	Gyvsidabris	
Chloro vandenilis	36,46	1	35.46	—	—	—	—	HCl
Chloro dijoksidas	67,46	—	35,46	32	—	—	—	ClO_2
Fosforo trichloridas	137,42	—	106,38	—	31,04	—	—	PCl_3
Fosforo oksichloridas	153,42	—	106 38	16	31,04	—	—	$POCl_3$
Fosforo rūgšties anhidridas	284,16	—	—	160	124,16	—	—	P_4O_{10}
Fosforo vandenilis	34,04	3	—	—	31.04	—	—	PH_3
Vanduo	18	2	—	16	—	—	—	H_2O
Metanas	16	4	—	—	—	12	—	CH_4
Acetilenas	26	2	—	—	—	24	—	C_2H_2
Etilenas	28	4	—	—	—	24	—	C_2H_4
Formaldehidas	30	2	—	16	—	12	—	CH_2O
Acto rūgštis	60	4	—	32	—	24	—	$C_2H_4O_2$
Gyvsidabrio monochloridas	236,0	—	35,46	—	—	—	200.6	$HgCl$
Gyvsidabrio dichloridas	271,52	—	70,92	—	—	—	200,6	$HgCl_2$

Pirmoje skaičių eilėje nurodyti molekuliniai svoriai, o kitose eilėse sudedamųjų dalių svoriai išreikšti moliais. Paprastumo dėliai vandeniliui vietoj 1,008 priimta = 1.

Norint gauti panašius davinius visiems žinomiems lakiems junginiams, reikia sudaryti tinkama jų lentelė. Turint tokią lentelę, lengva surasti kiekvieno elemento atominis svoris. Taip antai, nėra žinomas joks chloro junginys, kurio molekula turėtų mažiau kaip 35,46 chloro dalių; tačiau būna daugelis junginių, turinčių daug kartų didesnį kiekį. Fosforui mažiausias lentelėje nurodytas kiekis yra 31, dėl tos pačios priežasties angliui pažymėtas 12, gyvsidabriui 200,6. Kai atominiai svoriai nustatyti, tai lentelėje rašome visus dydžius, kaip atominių svorių kartotinius; pav., vietoje 70,92, rašome 2 × 35,46, vietoje 106,38 — 3 × 35,46. Galiausiai atominių svorių skaičius pakeičiame jų simboliais, ir vietoje 35,46, rašome ženklą Cl, vietoj 2 × 35,46 — Cl_2. Atlikę visa tai kiekvienam pirma nurodytos lentelės junginiui, gauname paskutinėje lentelės eilėje

patiektas formulas. Šios formulos paremtos molekuliniais svoriais: jei simbolius pakeisime jų skaičių dydžiais, tai jų suma bus lygi molekuliniam svoriui; dėl to jos vadinamos **molekulinėmis formulomis.**

Dabar suprantama, kodėl chemiškiems vienetams gauti ekvivalentinius svorius dauginome įvairiais sveikais skaičiais. Anglio ekvivalentas yra 3; anglis ir deguonis jungiasi santykiu 3 : 8, o anglis ir vandenilis santykiu 3 : 1,068 (metane). Bet nėra žinomas joks junginys, kurio molekulinis svoris turėtų mažiau kaip 12 anglio dalių. Jei imtume anglio svorio vienetu 3, tai sudarytų visai nereikalingos painiavos, nes tada kiekviena molekula turėtų keturius vienetus arba sveiką keturių kartotinį, o kiekviena formula turėtų simbolį C_4 arba $n \times C_4$.

Taigi, chemiškiems svoriams parenkame kuo didžiausius vienetus, kur molekulinis svoris visuomet nustato formula išreikšto svorio dydį; formulose tada turime mažą daugiklių skaičių, ir dėl to jos yra daug paprastesnės.

Taigi, **chemiškas svorio vienetas, arba atominis svoris,** gali būti taip apibrėžiamas: jis yra **didžiausias bendras dydis svorių, kurie yra visų žinomų laikų jo junginių molyje. Su ekvivalentiniu svoriu jis yra paprasto kartotinio santykiu.** Visų atominių svorių lentelė atspausdinta knygos pradžioje.

Atominių svorių pirmenybės prieš ekvivalentinius svorius. Atominiai svoriai, lygiai kaip ir ekvivalentiniai svoriai, yra tikslūs svorio vienetų išreiškimai; pagal juos sudaromi junginiai; bet jie, be to, pasižymi dar visa eile kitų savybių, kurių ekvivalentiniai svoriai visai neturi.

1. Atominiai svoriai daugiausia yra didesni svorio vienetai negu ekvivalentiniai svoriai, todėl junginiuose jie dažnai tenka dauginti mažesniais koeficijentais. Taigi lygtys darosi paprastesnės.

2. Atominis elemento svoris gali turėti tik vieną dydį ir gali būti tiksliai nustatytas. Bet ekvivalentinio svorio dydis nėra visuomet vienodas, nes elementas, sudarąs keletą junginių eilių (59 pusl.), turi ir tiek pat įvairių ekvivalentų.

3. Atominis elemento svoris turi apibrėžtą valentingumą (57 pusl.), tuo tarpu ekvivalentai yra lygios vertės. Bet valentingumas yra svarbi sąvoka visoms chemijos šakoms, ypač

organiškajai, kuri pagrįsta anglio keturiavalentiškumo įsivaizdavimu. Gilesnis šito dalyko nagrinėjimas išeina iš šitos knygos ribų.

4. Perijodinė sistėma (žiūrėk ten), sudaranti visų chemiškų junginių sistėmatikai pagrindą, remiasi atominiais svoriais.

5. Dulong'o ir Petit'o dėsnis taip pat paremtas atominiais svoriais. Šis dėsnis teikia naują metodą atominiams svoriams nustatyti ir, apskritai, dažnai mums patarnaudavo. (Palygink ten).

Dulong'o ir Petit'o dėsnis. 1818 metais Dulong'as ir Petit'as, dirbdami Paryžiaus politechnikos mokykloje, surado, jog kietam stovy esančių elementų atominių svorių ir **jų lyginamųjų šilimų sandauga visais atvejais yra beveik vienodas dydis.** Kitais žodžiais tariant, lyginamosios šilimos atvirkščiai proporcingos atominių svorių dydžiams. Ši lentelė, kurioje nustatyti atominių svorių skaičiai, rodo, kad ta sandauga dažniausiai būna tarp 6 ir 7; vidutiniškas dydis yra bemaž 6,4.

Elementas	Atominis svoris.	Lyginamoji šilima.	Sandauga.	Elementas	Atominis svoris.	Lyginamoji šilima	Sandauga.
Litis	6,9	0,94	6,6	Geležis . . .	55,9	0,112	6,3
Matris . . .	23	0,29	6,7	Cinkas . . .	65,4	0,093	6,1
Nagnis . . .	24,3	0,245	6,0	Bromas (kietas)	79,9	0,084	6,7
Silicis . . .	28,3	0 16	4,5	Auksas . . .	197	0,032	6,3
Fosforas (geltonas) . . .	31	0,19	5,9	Gyvsidabris . (kietas) . .	200	0,0335	6,7
Kalcis . . .	40	9,170	5,8	Uranas . . .	238,5	0,0276	6,6

Labiau į akis krintančias išimtis turi mažo atominio svorio elementai. Keturiems šių elementų, kurių atominiai svoriai nurodyti skliausteliuose, yra tokios sandaugos: Berilis (9) 3,7, boras (11) 2,8, anglis (12) 1,7 ir sicilis (28,3) 4,5. Tačiau, tiksliau tiriant, buvo surasta, kad šiems elementams lyginamosios šilimos dydis žymiai kinta, kintant temperatūrai, kurioje jis nustatomas. Lyginamoji šilima, kylant temperatūrai, smarkiai didėja. Pavyzdžiui, 985°-ais deimanto (anglio) lyginamoji šilima yra 0,45, ir šio skaičiaus sandauga iš jo atominio svorio lygi 5,5. Taigi, išimtys dingsta, naudojantis lyginamųjų šilimų dydžiais, kurie nustatyti aukštesnėse temperetūrose, o tai yra leistina, nes dėsnis apie temperatūrą nieko nesako.

Šis dėsnis galima dar ir kitaip išreikšti, tada jo prasmė chemijos atžvilgiu bus dar aiškesnė. Lyginamoji šilima yra tas

šilimos kiekis, kuris reikalingas medžiagos svorio vienetui įšildyti vienu laipsniu. Lyginamoji šilima, padauginta atominiu svoriu, vadinasi **atominė šilima;** D u l o n g'o ir P e t i t'o **dėsnis** tada sako, kad **visų elementų atominiai svoriai turi lygius šilimos talpumus.**

Vietoj atominių svorių, panaudojus ekvivalentinius svorius, gaunamos ,žinoma, pareina nuo elemento valentingumo, visai skirtingos sandaugos.

Nors D u l o n g'o ir P e t i t'o dėsnis grynai empiriškas, vis dėlto juo galima naudotis, **nustatant atominio svorio dydį tokiam elementui, kurio lakūs junginiai nėra žinomi.** Ekvivalentinis svoris visuomet gali būti visai tiksliai nustatytas, ir, padauginę jį į jo valentingumą ir lyginamąją šilimą, turime gauti sandaugą bemaž 6,4. Bet į valentingumą padaugintas ekvivalentinis svoris yra atominis elemento svoris. Pavyzdžiui, kalcio chlorido analizu surandama, kad chloro ir kalcio santykis yra 35,5 : 20; čia atominį chloro svorį imame žinomu. Jei kalcis yra vienavalentis, tai atominis jo svoris bus 20; jei jis yra dvivalentis, tai turi susijungti du vienetu chloro su 40 dalių kalcio; atominis jo svoris bus 40 ir t.t. Taigi, remdamiesi šiuo analizu, galime tiktai pasakyti,jog atominis kalcio svoris yra 20 arba sveikas to skaičiaus kartotinis. Kadangi nesiseka nustatyti žinomo kalcio chlorido garų tūrio svorio, tai ir negalima šiam klausimui išspręsti panaudoti molekulinio junginio svorio. Bet, žinodami lyginamąją kalcio šilimą, kuri yra 0,170, ją daugindami 20-m, gauname 3,4. Taigi, sudaro maždaug pusę mūsų sulig D u l o n g'o ir P e t i t' reikalingojo dydžio. Todėl, jei priimsime atominiu kalcio svoriu 40, tai sandauga bus 6,8; tai yra gana artimas skaičius vidutiniškajam dydžiui. Tad ženklas Ca reiškia 40 kalcio svorio dalių; kalcio chlorido formula yra $CaCl_2$, ir kalcis yra dvivalentis.

Tenka pabrėžti, kad mes čia nesuradome metodo chemiškiems svorio vienetams nustatyti, pasirėmę vien tiktai lyginamosios šilimos žinojimu; nes jos sandauga su ieškomuoju atominiu svoriu niekuomet nėra visiškai lygi 6,4. Kalciui būtų gautas vieneto svoris: 6,4 : 0,17 = 37,65. Bet šis dydis 5% mažesnis už tikrąjį jo chemiškojo vieneto dydį, o chemijoje, net ir didžiausią chemiško jungimosi dydį nustatant, niekuomet neleistina didesnė kaip 1% klaida. Todėl, ekvivalentinis svoris reikia tiksliai nustatyti. Aprašytasis dėsnis gali būti taikomas tik tam klausimui spręsti, kurį

ekvivalento kartotinis reikia priimti atominiu svoriu, kai pats ekvivalentas jau bus tiksliai žinomas.

Dulong'o ir Petit'o dėsnis, perijodinis dėsnis ir didelė struktūrinių formulų reikšmė organiškoje chemijoje rodo, kad atominiai svoriai moksle daug svarbesni negu ekvivalentiniai svoriai. Tačiau, ir be to yra visa eilė atsitikimų, surištų su atominiais svoriais. Visa chemijos sistėmatika tuo ir remiasi; o tai yra geriausias įrodymas, jog Avogadro hipoteza, labai artimai išreiškia pagrindinę visų dujų savybę. Šis savarankiškas indukcinis Avogardo dėsnio įrodymas yra itin reikšmingas nes šio dėsnio išvedimas iš molekulinės hipotezos nėra laisvas nuo tam tikrų spėliojimų.

Molekulinės formulos.

Molekulinės junginių formulos. Ne visoms (129 pusl.) lentelėje nurodytoms molekulinėms formuloms suteikti paprasčiausi jų pavidalai. Taip antai, acetileno formula yra C_2H_2. Formula CH taip pat galėtų šio junginio sudėtį išreikšti, nes santykis 12 : 1 lygus santykiui 24 : 2. Bet visas formulos CH svoris būtų tik 13, gi $C_2H_2 = 26$; tuo pačiu metu formula išreiškia junginio sudėtį ir molekulinį jo svorį. Ši aplinkybė turi didelę praktišką reikšmę, kaip matome iš tokio, toj pačioj lentelėj esančio, pavyzdžio. Molekulinė acto rūgšties formula yra CH_4O_4, tačiau CH_2O reiškia molekulinę visai kito junginio — formaldehido — formulą. Formaldehido garų tankumas pusiau mažesnis už acto rūgšties garų tankumą. Šis įvykis kaip tik pasireiškia abiejose formulose. Kitas tos pačios sudėties junginys yra vynuogių cukrus (dekstroza) $C_6H_{12}O_6$. Elementų simboliai rodo atominius svorius, o junginių formulos visuomet turi būti išreiškiamos tokiu pavidalu, kad jos reikštų molekulinius svorius.

Molekuliniai elementų svoriai ir jų formulos. Lengva matyti, kad molekulinių junginių svorių išvedimai gali būti taikomi ir elementams. Tam tikslui pažvelgsime į sekančią lentelę. Pirmoje jos eilėje pažymėti atominiai elementų svoriai, antrojoje eilėje — simboliai (palygink 24 pusl.). Trečioji eilė rodo elementų tankumus; taigi, šie kiekiai 0° ir 760 mm. spaudimu pripildo G. M. V. ir šie skaičiai ne kas kita kaip tik molekuliniai elemento svoriai. Ketvirtoje eilėje molekulinis svoris išreikštas atominio svorio ir daugiklio *n* sandauga, o paskutinė eilė nurodo atitinkamas formulas.

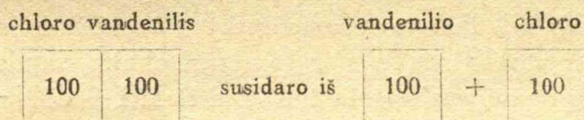
	Atominis svoris	Simbolis.	Tankumas O = 32.	Atominiai svoriai × n = molekuliniai svoriai.	Laisvojo elemento formula.
Deguonis . . .	16,00	O	32,00	2 × 16,00	O_2
Vandenilis . . .	1,008	H	2,016	2 × 1,008	H_2
Chloras	35,46	Cl	70,92	2 × 35,46	Cl_2
Fosforas . . .	31,04	P	124,16	4 × 31,04	P_4
gyvsidabris . . .	200,6	Hg	200,6	1 × 200,6	Hg
Ozonas	16,00	O	48,00	3 × 16,00	O_3
Kadmis	112,4	Cd	112,4	1 × 112,4	Cd
Kalis	39,10	K	39,10	1 × 39,10	K
Natris	23,00	Na	23,00	1 × 23,00	Na
Cinkas	65,37	Zn	65.37	1 × 65,37	Zn

Iš lentelės matome, kad kiekvienas molekulinis deguonies, vandenilio ir chloro svoris sudėtas iš dviejų atominių svorių; bet, kitais atvejais, pavyzdžiui, gyvsidabrio, atominis svoris yra lygus molekuliniam svoriui,o molekulinis fosforo svoris keturissyk didesnis už atominį svorį. Čia nėra bendros taisyklės, o kiekvienam elementui turi būti skyrium bandymu nustatytas atominio ir molekulinio svorio santykis.Ir junginiams, ir elementams vienodai naudojamies molekulinėmis formulomis ir laisvajam elementariniam chlorui rašome Cl_2, laisvam vandeniliui — H_2, laisvam deguoniui — O_2.

Deguonies pavyzdys aiškiai rodo reikalingumą molekulines formulas panaudoti ir elementams. Lentelėje yra pažymėtos dvi medžiagos, kurios susideda tiktai iš deguonies. Ozonas, turįs molekulinį svorį 48, yra dujos, kurios pusantro sykio sunkesnės už paprastą deguonį. Todėl, ozono formula yra O_3, kad būtų galima atskirti nuo deguonies formulos O_2. Deguonis ir ozonas chemijos atžvilgiu yra visai skirtingi. Ozonas turi stiprų kvapą ir yra daug veiklesnis; poliruotas sidabras, nesikeičiąs gryno deguonies atmosferoje, ozone tuojau oksiduojasi. Reikalingumą priimti elementų formulas Cl_2, O_2 galime išsiaiškinti ir kitu būdu. Jei eisime A v o g a d r o hipoteza, kuri sako, kad dujų tankumai sutinka, kaip jų molekulų svoriai, tai chlorui ir chloro vandeniliui prieisime tokią išvadą: tų dujų tankumų santykis yra 70,9 : 36,46, tai yra: šiame santykyje yra reliatyvūs chloro ir chloro vandenilio molekulų svoriai. Vadinas, chloro molekula beveik dusyk sunkesnė už chloro vandenilio molekulą ir todėl c h l o r o v a n d e n i l i o mo-

lekuloje negali būti visos chloro molekulos. Iš tikrųjų, matome, kad chloro vandenilio molekula susideda iš pusės chloro molekulos (35,46) ir pusės vandenilio molekulos (1). Kitaip sakant, jei priimtume laisvojo chloro molekulą atomu, tai chloro vandenilio molekula turėtų tik pusę chloro atomo; bet tai prieštarautų mūsų priimtam spėliojimui, kad atomai yra nedalomi dydžiai. Taigi, prileidžiame, kad chloro vandenilio molekuloje yra visas chloro atomas, ir todėl laisvojo chloro molekuloje kiekis susideda iš dviejų atomų, kaip ir išreiškiame formula Cl_2. Panašiu būdu — vandenilio svoris chloro vandenilio molekuloje yra 1,008, o vandenilio molekulos svoris yra 2,016. Tad ir vandenilio molekula susideda iš dviejų atomų, ir jo formula yra H_2. Visai panašiu būdu iš molekulinio deguonies svorio (32) ir vandens (18) sprendžiame, kad deguonies molekula yra dviatomė (O_2).

Šis dalykas galima ir kitu būdu išaiškinti. Tam tikslui pažymėsim mažus įvairių dujų tūrius ketvirtainiais (kvadratais) ir prileisime, kad kiekvienas ketvirtainis vaizduoja 100-to molekulų tūrį. Tad chloro vandenilio susidarymas reikia taip rašyti (palygink 112 pusl.):



200 chloro vandenilio molekulų turės mažiausia 200 chloro vienetų, nes kiekviena chloro vandenilio molekula turi chloro daleles, arba 100-tą chloro molekulų, sudėtų mažiausia iš 200-tų susijungimo vienetų (atomų), arba viena molekula turi du vienetu. Tai yra papraščiausias samprotavimas, kokį mes galime sugalvoti. Taip pat galima būtų įsivaizduoti, kad skaičius vienetų 100 (šimte) molekulų yra sveikas kartotinis iš 200. Šie visi samprotavimai remiasi, žinoma, Avogadro dėsniu.

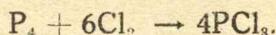
Jei priimame, kad molekulinė medžiagos formula vaizduoja molekulą, tai šiam procesui bus tokios lygtys.



$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl.$$

Kiekvienoje šių lygčių pusėje yra po dvi molekuli, o tai atitinka faktą, kad visame tūryje neįvyksta jokių atmainų. Antra, randame, kad dviem vandens garų tūriam pagaminti užtenka vieno deguonies tūrio (75 pusl.). Iš to darome išvadą, kad kiekviena deguonies molekula, reakcijai vykstant, skaidosi į dvi dali. Panašiu būdu randame, kad vienas garų pavidalo fosforo tūris reaguoja su šešiais chloro tūriais, gamindamas

keturius fosforo trichlorido tūrius; iš to sprendžiame, kad vienos fosforo molekulos užtenka keturioms fosforo trichlorido molekuloms pagaminti ir todėl ji turi keturius atomus.



$$P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3.$$

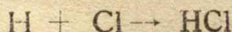
Paprastas atsitikimas, kad vandenilis ir deguonis, būdamas mišinyje, sunkiai jungiasi (61 pusl.), suteikia naują pagrindą spėlioti, jog molekulos susideda iš dviejų atomų. Reakcijai pradėti turime mišinį vienoj vietoj pašildyti. Molekulinės formulos H_2 ir O_2 rodo, kad kiekvienos šių dujų jau pačios yra junginys, ir tuo aiškinamas jų indiferentiškumas. Galime vaizduotis, jog pirmas pašildymo veikimas suskaido keletą molekulų laisvais vandenilio ir deguonies atomais, o šių atomų susijungimas sužadina visos masės sprogimą.

Pritaikinimai.

Pritaikinimai: **dujų reakcijos.** Kiekvienas chemiškas dujų procesas, surištas su molekulų skaičiaus padidėjimu, padidina tūrį, o kiekviena chemiška reakcija, vykdama mažinanti molekulų skaičių, turi tūrį sumažinti. Pavyzdžiui, jei vyksta vandenilio ir chloro reakcija ir gaminasi chloro vandenilis, tai procesas paprastai pasireiškia tuo, kad iš HH + ClCl → HCl + + HCl. Kadangi čia nesikeičia molekulų skaičius, tai ir tūris lieka tas pats. Antra, vandeniui gaminantis lygtimis HH + OO + HH → HOH + HOH, iš trijų molekulų susidaro dvi molekulos, ir dėl to tūris trečdaliu sumažėja (75 pusl.).

Stebėdami vykstančias dujų reakcijų tūrių atmainas, turime progos artimai susipažinti su pačių molekulų savybėmis. Negalime matyti atskirų molekulų, tačiau spėjame, jog jos erdvėje surikiuotos tam tikra tvarka; tad iš didelio molekulų susikrovimo tūrio atmainų galime spręsti ir apie atskirų molekulų savybes.

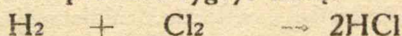
Pritaikinimai: molekulinės lygtys. Aiškiai matome, kad taikindami molekulines formulas mūsų lygtyse visoms dujinėms medžiagoms, turime tą patogumą, kad lygtys išreiškia ne vien svorio, bet ir tūrio santykius. Druskos rūgščiai gaminantis, rašome:



$$H + Cl \rightarrow HCl$$

Svoriai: 1,008 35,46 36,468

Molekulinės šio proceso lygtys būtų:

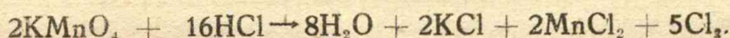


$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

svoriai: 2,016 gr. 70,92 gr. 2×36,468 (=72,916 gr.)
tūriai: 22,4 litro 22,4 litro 2×22,4 litro
molekulų: 1 1 2

Iš šio pavyzdžio matome, kad svorio santykiai abiem lygtim teisingai reiškiami, bet tūrio santykius vien tik antrosios lygtys kiek tenurodo. Prieš susipažįstant su šių molekulinių lygčių pritaikinimu, tenka dar pasakyti keletas žodžių apie jų sudarymo taisykles.

Pirmiausia chemiškosios lygtys sudaromos pagal jau žinomas taisykles (25 pusl.). Imsime, pavyzdžiui, chloro gaminimą sulig Deacon'o procesu: $2HCl + O \rightarrow H_2O + 2Cl$ (108 pusl.). Jei visoms medžiagoms būtų paimta molekulinės formulos, gautumėm tokias lygtis: $4HCl + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Cl_2$. Lygtys, rodančios chloro gaminimą iš kalio permanganato ir chloro vandenilio rūgšties (110 pusl.), bus tokios:



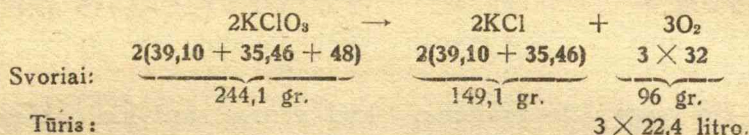
$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 8H_2O + 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2.$$

Kiekvienos lygtys, turinčios nelyginį skaičių medžiagos atomų, kurių molekulos yra dviatomės, turi būti dviem dauginamos. Taip antai, gyvsidabrio oksido skilimo molekulos lygtys, turint galvoje, kad gyvsidabrio molekula yra vienaatomė, reikia taip rašyti: $2HgO \rightarrow 2Hg + O_2$. Formulos kietų ir skystų medžiagų, kurios sunku paversti dujų stoviu, rašomos paprasčiausiu pavidalu. Pav., molekulinis vario svoris nėra žinomas, ir todėl vario oksidacijai molekulines lygtis taip rašome: $2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$. Kitais atvejais, kai duotoji medžiaga paprastai garų pavidalu nevartojama, molekulinėmis formulomis nesinaudojame. Fosforo rūgšties anhidridui molekulinė formula yra P_4O_{10} (29 pusl.), tačiau, paprastai, lygtysee rašome P_2O_5. Toliau vartosime tiktai molekulines lygtis ir pirmiau pavyzdžiais susipažinsime su jų pritaikinimu.

Pritaikinimai: Chemiškas skaičiavimas. 1. kai reikia spręsti uždavinys, liečiąs **svorio santykius**, rašome molekulines lygtis ir po formulomis pažymime atitinkamus svorius. Išskaičiavimo metodas jau buvo pirmiau aprašytas (25 pusl.).

2. Norėdami spręsti uždavinį, liečiantį **svorį** ir **tūrį**, naudojamės molekulinėmis lygtimis. Tačiau, tenka pabrėžti, kad čia turima galvoje vien tik dujinių, o ne kietu medžiagų tūriai. Pavyzdžiui, klausiama, kuris deguo-

nies tūris galima gauti iš 60 gr. kalio chlorato. Molekulinės šio proceso lygtys yra tokios:

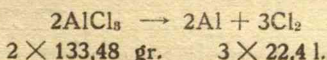


$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

Svoriai: $\underbrace{2(39{,}10 + 35{,}46 + 48)}_{244{,}1\ gr.}$ $\quad \underbrace{2(39{,}10 + 35{,}46)}_{149{,}1\ gr.}$ $\quad \underbrace{3 \times 32}_{96\ gr.}$

Tūris: $3 \times 22{,}4$ litro.

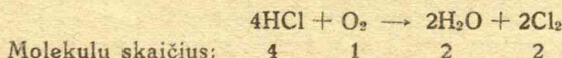
Iš lygčių turime, kad 244,1 gr. kalio chlorato pagamina 67,2 litro deguonies 0^0 temperat. ir 760 mm. spaud. Ieškomasis tūris paprastai gaunamas iš proporcijos 244,1 gr. : 67,2 litro = 60 gr. : x litrų; x = 16,5 litro. Praktiškiems tikslams lygtys tik dabar nurodytu pavidalu nerašomos, bet stengiamasi jos, kiek galima, sutrumpinti. Pavyzdžiui, jei norima sužinoti, kuris chloro tūris gaunamas iš 25 gr. aliuminio chlorido, tai užtenka šiaip parašyti:



$$2AlCl_3 \longrightarrow 2Al + 3Cl_2$$
$$2 \times 133{,}48\ gr. \qquad 3 \times 22{,}4\ l.$$

Ieškomasis chloro tūris yra $3 \times 22{,}4 \times 25 : (2 \times 133{,}48)$ litro.

3. Jei klausimas liečia tik reliatyvius tūrius, tai paprasčiausiai reikia skaičiuoti sulig molekulų skaičiumi, pavyzdžiui: kokie reikalingi reliatyvūs chloro vandenilio ir deguonies tūriai, taikant D e a c o n'o metodą? Molekulinės proceso lygtys duoda į tai aiškų atsakymą:

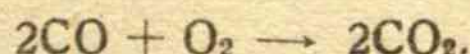


$$4HCl + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2Cl_2$$

Molekulų skaičius: 4 1 2 2

Kadangi lygių molekulų skaičių atitinka lygūs tūriai, tai chloro vandenilio tūrio santykis su deguonies tūriu lygus 4 : 1; chloro vandenilio tūrio santykis su chloro tūriu — 4 : 2, arba 2 : 1. Kai dėl vandens, tai šis klausimas apie reliatyvų tūrį turi būti tiksliau pastatytas, nes vanduo paprastąja temperatūra skystas, o tik aukščiau 100^0 yra dujos. 400^0 temperat., tai yra vidutiniškąja D e a c o n'o proceso reakcijos temperatūra, vandens tūrio santykis su chloro tūriu yra 2 : 2, arba 1 : 1. Paprastąja temperatūra vandens tūris būtų tik 2×18 gr., arba 36 $cm.^3$, o chloro tūris 0^0 temperat. būtų $2 \times 22{,}4$ litro, arba 44,8 litro. Taigi, vandens tūris palyginti yra be galo mažas ir į jį galima visai neatsižvelgti (36 $cm.^3$: 44 800 $cm.^3$). Lygiai taip gaunama ir molekulinėmis lygtimis, kad visiškas tūrio pasikeitimas augščiau 100^0 yra 5 : 4, tačiau 0^0 temperat. tūrio pasikeitimas — praktiškai 5 : 2.

4. Žinodami molekulines atskirų tam tikro chemiško proceso medžiagų formulas, galime kiekvieną **reliatyvią tūrio atmainą be ypatingo matavimo** iš anksto nustatyti. Imsime, pavyzdžiui, anglio oksido ir deguonies sudegimą į anglio dijoksidą:



$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2.$$

Kai sudegusios dujos vėl yra normalios temperatūros ir lygaus spaudimo, kaip ir paimtosios dujos, tai tūris santykiu 3 : 2 pasidaro mažesnis.

Visi lakūs anglio ir vandenilio junginiai sudega į vandenį ir anglio dijoksidą; todėl lengva visiems tokiems degimo procesams sudaryti molekulinės lygtys.

5. Molekulinėmis formulomis galime palyginti **reliatyvius dujų svorius.** Imsime pavyzdį: ar chloro vandenilis (HCl) yra sunkesnis ar lengvesnis už anglio dijoksidą (CO_2)? Šios formulos reiškia lygių tūrių (22,4 litro) svorius, būtent, 36,47 gr. ir 44 gr.; vadinas, HCl lengvesnis už CO_2. Atsiminę, kad grammolekulinis oro tūris G. M. V. sveria 28,955 gr., galime tokiu pat būdu su šiuo svoriu palyginti betkokių dujų svorį.

Pritaikinimai: Disocijacija. Kaikurių medžiagų tankumai, vadinas, ir molekuliniai svoriai, kylant temperatūrai, mažėja. Tad galime priimti, kad aukštesne temperatūra molekulos skaidosi į mažesnes molekulas. Tai pasireiškia junginiuose ir elementuose.

Paprastąja temperatūra fosforo pentachloridas PCl_5 yra kietas, bet gali būti lengvai paverstas dujomis. Normalus jo molekulinio svorio dydis yra $31 + 177{,}30 = 208{,}30$. Bet 300° temperatūra išmatuotas tankumas sudaro tik pusę to dydžio. Iš to galima spręsti, jog molekulos vidutiniškai sveria tik pusę to, kiek turėtų sverti, arba, kitaip išreiškiant, molekulų skaičius pasidaro dvigubas. Tikslesnis garų tyrimas rodo, kad fosforo pentachloridas skaidosi į fosforo trichloridą ir chlorą: $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$. Taigi sumažėjęs garų tankumas rodo, kad įvyko disocijacija. Iš tankumų įvairiuose temperatūrų dydžiuose galime išskaičiuoti net disocijacijos laipsnį; 300° temperatūra disocijuoja 97%, 250° temperat. — 80% ir 200° — 48,5%. Temperatūrai krintant, vėl susidaro fosforo pentachloridas ir, galiausiai, garams besikondensuojant, vėl gauname pirmykštį kietąjį kūną.

Siera, kurios virimo taškas yra 445°, labai mažai spaudžiama, gali būti išgarinama jau 193° temperatūra. Šitąja temperatūra iš garų tankumo patirta, kad molekulinis svoris yra 256 ($= 8 \times 32$) ir molekulinė formula S_8. Vadinas, grammolekuliniame tūryje (G. M. V.) 193° temperatūra yra 256 gr. sieros garų pavidalu. 800° temperatūra tankumas sudaro ketvirtadalį to, ir G. M. V. tūri tik 64 gr. (S_2). Iš to reikia spręsti, kad 256 gr. dabar užima keturis sykius didesnį tūrį. Čia, žinoma, reikia paisyti ir susidariusio nuo šilimos išsiplėtimo, į kurį ir skaičiuojant buvo kreipiama dėmesio. Taigi, molekulos yra disocijuotos. 1700° temperatūra molekulinė sieros forma dar tebėra S_2; ši temperatūra yra riba, ligi kurios disocijacija $S_8 \rightleftarrows 4S_2$ buvo bandymu pastebėta. Šaldant garų tankumas vėl didėja ir 193° temperatūra pasiekia pirmykštį dydį. Panašūs vykimai pastebėti ir fosforo garų tankumą tyrinėjant; pa-

sirodo, kad 313° temperatūra garai susideda vien tik iš molekulų P_4, ir 1700° pusė jų disocijuota į P_2. Jodo garai 445° temperatūra susideda tik iš J_2, aukščiau šios temperatūros tankumas mažėja ir jau 1700° temperatūra visiškai susiskaido į J. Taigi, molekulos žemesnėmis temperatūromis yra dviatomės, o augštomis temperatūromis susideda iš paprastų atomų. Deguonies, vandenilio ir chloro tankumų šildymas iki 1700° žymiai neveikia. Taigi, dviatomės šių dujų molekulos lieka pastovios mažiausiai iki 1700°.

Pritaikinimai: Naujo elemento atominio svorio nustatymas. Susipažinti su praktiškuoju pritaikinimu viso to, kas buvo šiame skyriuje išdėstyta, sakysime, kad turime naujai surastą elementą. Tegu būna mūsų surasta, kad to elemento bromidas lengvai pagaminamas ir yra lakus. Sakysime, bromidas turi 30 elemento % ir jo tankumas, laikant vienetu orą, bus lygus 11,8.

Nustatyti elemento ekvivalentui, t. y. jo su 80 dalių (ekvivalentas) bromo besijungiančiam kiekiui, sudarysime proporciją $70 : 30 = 80 : x$, iš čia $x = 34{,}3$. Atominis elemento svoris turi būti lygus šiam skaičiui arba mažam jo kartotiniui.

Oro G. M. V. sveria 28,955 gr. (125 pusl.). Todėl, lygus bromido garų tūris svers $28{,}955 \times 11{,}8$, arba, 341,67 gr. Šis skaičius ir bus molekulinis junginio svoris.

30% nuošimčių molekulos sudaro naujas elementas $342{,}84 \times 30 : 100 = 102{,}5$ gr. Trigubas ekvivalento svorio (34,3) dydis yra 102,9; skirtumas pareina nuo bandymo klaidos, nustatant garų tankumą. Kol nežinome kito lakaus junginio, tol šį skaičių laikome atominiu svoriu. Likusioji molekulinio svorio dalis (240 dalių) yra bromas. Kadangi bromas turi atominį svorį 80, tai junginio formula bus $ElBr_3$; taigi elementas yra trivalentis.

Negalint pagaminti lakaus šio elemento junginio, reikėtų mėginti pats elementas pagaminti, pav., elektrolizo būdu, ir nustatyti lyginamoji jo šilima. Taikant Dulong'o ir Petit'o dėsnį, sužinoma, iš kiek ekvivalentų susideda atominis svoris. Sakysime, kad surastoji lyginamoji šilima lygi 0,063. Sandauga $34{,}3 \times 0{,}063$ yra 2,161. Todėl, atominiam svoriui gauti ekvivalentas turi būti padaugintas į 3, nes tada bus ta sandauga 6,48, kuri maždaug atitinka Dulong'o ir Petit'o skaičių (= 102,9).

Absoliutinis molekulų dydis. Įvairiai, iš dalies teoriniais, iš dalies eksperimentiniais metodais įvairiais būdais pasisekė apskaičiuoti molekulų skaičius vienam $cm.^3$ 0^0 temperatūra ir 760 mm. spaudimu. Surasta, kad vienam $cm.^3$ yra $2{,}9.10^{19}$ molekulų (Loschmidt'o skaičius). Iš to vedama, kad viena grammolekula dujų (22,41 litro) turi $2{,}9.\ 22410\ .\ 10^{19} = 65\ .\ 10^{22}$ molekulų. Bet čia jau turime ir absoliutinį elemento atomo svorį. Pavyzdžiui, apskaičiuodami, atominį vandenilio svorį, gauname $\frac{1}{2.65\ .\ 10^{22}} = 7{,}7\ .\ 10^{-22}$ gr.

Iš įvairių metodų, kuriais galima nustatyti šis skaičius $2{,}9.\ 10^{19}$, tepaminėsime tik svarbiausiuosius: iš Van der Vaal'io dujų lygčių, iš ultramikroskopiškai Brown'o pastebėto kolojidiškų dalelių judėjimo, iš mėlynos dangaus spalvos, iš jonų apsikrovimo elektra, iš radijoaktingų medžiagų stebėjimų ir t.t. Šių įvairių metodų vaisiai visiškai sutampa. Tai yra vienas svarbiausių ir puikiausių paskutinių metų fiziškai chemiško tyrinėjimo laimėjimų.

Vandenilio molekulos greitumas yra apie 1840 m. per sekundą; deguonies molekulos greitumas turi būti ketvirtis vandenilio greitumo, nes, einant difuzijos dėsniais (61 pusl.), greitumas yra atvirkščiai proporcingas ketvirtainei (kvadratinei) tankumų šakniai.

Pratimai.

1. Dujų litro svoris 0^0 temperat. ir 760 mm. spaudime yra 5,236 gr. Koks jų tankumas, laikant vienetu orą ar vandenilį; ir koks yra molekulinis jų svoris? (125, 128 pusl.).

2. Laikant vienetu orą, dujų tankumas yra 6,7. Koks yra jų vieno litro svoris (125 pusl.) ir kokį turi tos dujos molekulinį svorį? (128 pusl.).

3. Molekulinis junginio svoris yra 65. Surasti, imant vienetu orą, tankumas ir vieno litro svoris?

4 Naujo elemento chloridas susideda iš 38,11% chloro ir 61,89% elemento. Junginio garų tankumas sulig oru yra 12,85. Išskaičiuoti iš to atominis svoris. Koks elemento valentingumas?

5. Jeigu molekulinis deguonies svoris būtų priimtas lygus 100-tui, koks būtų grammolekulinis tūris (G. M. V.)? Be to,

išskaičiuoti, remiantis šia sąlyga, molekulinis vandens svoris ir atominiai vandenilio ir chloro svoriai (129 pusl.).

6. Koks deguonies tūris susidaro 10° temperatūra ir 760 mm. spaudimu, šildant 50 gr. bario dijoksido (138 pusl.)?

7. Koks reikalingas deguonies tūris 20° temperat. ir 760 mm. spaudimu, kad 16 gr. geležies pavirstų geležies rūda Fe_2O_3 (138 pusl.)?

8. Sudaryti molekulinės lygtys reakcijoms: metano ir chloro (137 pusl.); fosforo deguonyje degimui (anhidridui). Išvesti kiekvienam atvejui paimtųjų ir susidariusiųjų medžiagų tūrio santykiai?

9. Sudaryti molekulinės lygtys šioms reakcijoms: acetilėno ir deguonies (139 pusl.); alkolio garų ir deguonies (virimo tašk. 78°). Nustatyti paimtųjų medžiagų ir reakcijos produktų tūrio santykiai 0° ir 100° temperatūromis.

10. Molekulinis cijano svoris yra 52,08. Surasti sulig oru tankumas litro svoris 0° temperatūra ir 760 mm. sp. Šis junginys susideda iš 46,08% anglio ir 53,92% azoto. Kokia yra šio junginio formula (131 pusl.)? Sprogimu su deguonimi gaunamas anglio dijoksidas ir azotas; kokie reliatyvūs šių medžiagų tūriai prieš reakciją ir po jos (139 pusl.)?

11. 1700° temperatūra molekulinis fosforo svoris yra 91. Kiek nuošimčių molekulų P_4 disocijuota į P_2 ?

XII skyrius.

Atomų hipoteza.

Patyrimai, įgyti eksperimentinių chemiškų procesų nagrinėjimu, mums, galiausiai, padeda ir bendruosius dėsnius pažinti. Atskiriems dėsniams tam tikrą sąryšį suteikia hipoteza. Taigi, hipoteza turi būti tikrųjų santykių vaizdas, kurie mums duoda aiškų supratimą apie patyrimo posakių sumą ir mus veda prie naujų faktų suradimo. Kad galėtume chemijos reakcijos dėsnius vaizdžiai sustatyti ir juos „aiškinti", molekulinę hipotezą dar kiek plačiau išvystysime.

Atomų hipoteza. Molekulinė hipoteza moko, kad medžiaga, arba materija, susideda iš mažų nepriklausomų dalelių, kurių kiekviena turi tą pačią sudėtį, kaip ir visa medžiaga. Elementarinėms sudedamosioms kiekvienos molekulos dalims priskirti galima ta savybė, kad jos molekuloje yra chemišku svorio vienetų santykiu. Priimame, kad šios mažiausios dalelės, kaip neužvaduojami vienetai, pereina iš vieno junginio į kitą; mes juos vadiname atomais (neskaidomis). Šis žodis reiškia nedalomas daleles (graik. ἄτομος — nedaloma, neskaidoma). Reliatyvūs manomųjų masių svoriai yra savo skaičiumi lygūs svorio vienetams, kuriuos mes sulig nustatyta hipoteza vadiname atominiais svoriais.

Vadinamieji atominiai svoriai yra eksperimentiškai gauti realiais dydžiais, o apie pačius atomą ir molekulą eksperimentišku atžvilgiu nieko negalime pasakyti. Atomų hipotezą nustatė anglas D a l t o n'a s (1805 m.); jis pažino pagrindinę svorio vienetų reikšmę kiekvienam chemiškam procesui ir savo hipoteza išpainiojo didelį chemiškų junginių sudėties neaiškumą. Šią hipotezą galime trumpai taip išreikšti: **atomai yra nedalomi**

vienetai, kuriems susijungus, susidaro atomų grupės (būriai), vadinamos molekulomis. Vienodi atomai turi lygias mases; jie skiriasi nuo kitos rūšies atomų savo mase ir medžiaginėmis savybėmis.

Ta idėja, kuri sako, kad materija susideda iš mažų dalelių, yra labai sena. Bet, net ir pats Dalton,as nerado skirtumo tarp atomų ir molekulų, nors jis nuolat naudojosi šia idėja, kaip priemone, fiziškiems ir chemiškiems reiškiniams aiškinti. Atomo ir molekulos skirtumą yra nustatęs tik Avogadras 1811 m. Bet, ir Dalton'as jau laikė galimu, kad kiekvienam elementui yra atskiros svorio vienetos. Dalton'o nustatyti bandymai svorio vienetai dar buvo gerokai netikslūs ir dažnai atitiko ekvivalentinius svorius, o ne dabartinius atominius svorius. Dalton'ui savo idėjas paskelbus, Gay-Lussac'as įrodė tūrių santykių dėsnį (1808 m.), kuris buvo krituriumu (tikrikliu) atominių svorių dydžiams nustatyti. Gay-Lussac'as yra pats išsitaręs, kad jo išradimas yra svarbus Dalton'o pažiūrų patvirtinimas, bet pats Dalton'as, — labai keista, — nenorėjo Gay-Lussac'o dėsnio pripažinti. Antra, Dalton'o laikų chemikai pripažino jungimosi svorių sąvoką, bet atmetė atomų hipotezą, kuria Dalton'as juos priėjo. Humphry's Davy's vadino juos ne atominiais svoriais, bet „santykiais", o Vollaston'as davė pirmenybę pavadinimui „ekvivalentai".

Praktiškas atomų hipotezos pritaikinimas. Keletas pavyzdžių mums tuojau aiškiai parodys, kaip atomų hipoteza taikoma. Imsime, pavyzdžiui, gabalą geležies ir gabalą sieros. Priimame, kad geležis susideda iš smulkiausių dalių, kurios visos turi lygų svorį ir vienodas kitas savybes; lygiai taip ir gabalas sieros susideda iš vienodų dalelių, kurios visgi skiriasi nuo geležies dalelių. Kai jungiasi atsverti sieros ir geležies kiekiai, tai vaizduojamės, kad geležies atomai susijungia su sieros atomais, gamindami sieros geležies (geležies sulfido)molekulas. Pavyzdžiui, veikiant sieros rūgščiai natrio chloridą ir gaminantis chloro vandeniliui:



$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4,$$

viena vandenilio svorio dalis užima vietą 23-jų Na svorio dalių ir su 35,46 dalimis chloro pagamina chloro vandenilį. Aiškindami atomų hipotezą, sakome, kad vandenilio atomas pavaduoja natrio atomą, gamindamas chloro vandenilio molekulą. Čia, žinoma, turime vaizduotis, kad šis pakeitimas be galo mažo, manomo atomo kitu, turi labai dažnai kartotis, kol procesas bus pastebimas.

Kadangi atomai yra tik įsivaizdavimas, pavaduojąs chemiškuosius svorio vienetus, tai ir kokybiniai chemijos jungimosi dėsniai turės tikslų išreiškimą atomų hipotezoje. Atomams priskiriame tam tikrą valentingumą ta prasme, kurią jau anksčiau esame išdėstę. Simboliai, reiškią esmėje elementų svorio vienetus, taip pat simbolizuoja atomus ir reliatyvius jų svorius. Taigi, paprastai sakoma, kad kalio chlorato ($KClO_3$) molekula susideda iš vieno kalio atomo, vieno chloro atomo ir trijų deguonies atomų. Tad dabar, užuot sakius svorio vienetas, sakoma „atomas", o užuot molekulinis svoris — „molekula". Molekulinės gyvsidabrio oksido skilimo lygtys $2HgO \rightarrow 2Hg + O_2$ mums rodo, kiek reikia mažiausiai molekulų, kad šis procesas vyktų. Čia mums visai nesvarbu, ar molekulas vaizduojamės be galo mažas, ar jas laikome grammolekulomis arba kilogrammolekulomis.

Kokios kitos savybės galima priskirti atomams? Dabartiniais laikais pasisekė įgyti tam tikri įsivaizdavimai apie vidujinę atomų struktūrą. Surasta, kad savotiški urano ir torio spinduliavimai susideda iš mažiausių dalelių (žiūrėk radijoaktingumo). Tam tikra dalelių, vadinamųjų **elektronų**, rūšis, nepareidama nuo elemento, iš kurio ji susidaro, turi lygų dydį, ir jų masė yra bemaž t ū k s t a n t i n ė d a l i s v a n d e n i l i o a t o m o m a s ė s. Taigi, čia susidaro išvada, kad molekulinė hipoteza tenka papildyti atomine hipoteza, o dabar dar tenka pridurti ir **elektronų hipoteza.** Nors atomai, kaip matome, dar yra sudėtingos dalelės, tačiau tai neliečia mūsų pirmykščių atomų dėsnių.

Tenka pabrėžti, kad nors atomų hipoteza chemiškų procesų išaiškinimas yra ir gana svarbi priemonė, bet ne visais atvejais jos užtenka. Vandenilio molekula, susidedanti iš dviejų vandenilio atomų, beveik visai netirpsta vandenyje; chloro molekula, susidedanti irgi iš dviejų atomų, gana gerai ištirpsta. Chloro vandenilio molekula, susidėjusi iš vieno chloro atomo ir vieno vandenilio atomo, labai gerai tirpsta. Nedažytos medžiagos chemišku susijungimu virsta dažytais produktais, o iš bekvapių medžiagų susidaro kvapios medžiagos. Atomų hipo-

teza nesugebama šių įvykių patenkinamai išaiškinti. Taip pat lieka klausimas, kodėl deguonis (O_2) ir ozonas (O_3) savomis savybėmis taip skiriasi, nors atomų hipoteza nurodo, jog čia du atomai pavaduojami trimis. Taip pat lieka neišaiškintas skirtumas tarp raudono ir bespalvio fosforo.

Tokiais atvejais giliau dalykui permatyti naudojamės energijos sąvoka. Sakome, kad ozonas turi daugiau energijos negu deguonis, ir geltonas fosforas — daugiau negu raudonas. Šį savybių skirtumą aiškinome, sakydami, kad medžiagų energijos kiekiai yra skirtingi, o šis įsivaizdavimas yra labai svarbus.

Tačiau, kitais atvejais, medžiagų sudėties santykiams ir savybėms išaiškinti atomų hipoteza net ir sėkmingai buvo pritaikinta. Pavyzdžiui, bario peroksidas (BaO_2) ir švino dijoksidas (PbO_2), nors sudėties atžvilgiu vienas į antrą visai panašūs, tačiau chemiškai visiškai skirtingai elgiasi. Veikiant rūgštims, iš pirmo junginio susidaro vandenilio **peroksidas** (žiūrėk **ten**), o antrasis duoda vandenį ir deguonį. Sprendžiant pagal panašią jų sudėtį, šiedvi medžiagi turėtų vienodai elgtis. Taip pat dažnai atsitinka, kad du arba daugiau junginių, turinčių lygų **molekulinį** svorį, savo elementais ir jų vienetų skaičiumi molekuloje visai sutampa, tačiau savo fiziškomis ir chemiškomis savybėmis griežtai skiriasi. Šiam skirtumui išaiškinti buvo sudaryta labai naudinga hipoteza, tvirtinanti, kad **atomų tarpusavio susigrupavimas (susibūrimas) erdvėje yra skirtingas** (žiūrėk šlapalo). Kartais viena šių medžiagų gali būti betarpiškai gaunama iš kitos medžiagos tuo procesu, kurį aukščiau (7 pusl.) jau esame pavadinę „vidujiniu persigrupavimu". Todėl ne be pamato sakome, jog molekula turi tam tikrą **struktūrą**, o medžiagos — tam tikrą **konstitucija**. Savo išvadoms vaizdžiai išreikšti naudojamės struktūros formulomis (žiūrėk konstitucijos: chloro deguonies rūgšties, vandenilio peroksido, sieros rūgšties, skruzdžių rūgšties, šlapalo ir kompleksinių junginių).

Suglaudę visa, kas buvo pirma išdėstyta, matome, kad visi spėliojimai, kuriuos daro chemikas, yra šie: atomas turi apibrėžtą masę ir susideda iš tam tikros medžiagos rūšies. Daugeliu atvejų atomai molekuloje sudėstyti tam tikra tvarka vienas prie kito. Tačiau, apie realų chemiškojo reiškinio mechanizmą mes, remdamiesi šia hipoteza, nieko naujo pasakyti negalime.

XIII skyrius.

Halogenų grupė.

Floras, chloras, bromas, jodas.

Chemiškieji elementų santykiai. Ikišiol iš visų elementų daugiausia kalbėjome apie vandenilį, deguonį ir chlorą. Vandenilis lengvai jungiasi su deguonimi ir chloru, kiek sunkiau su kitais metalojidais, o su metalais susijungia tik ypatingais atvejais. Deguonis ir chloras vienas į antrą panašūs dideliu su kitais elementais reakcijos aktingumu, bet susidariusieji jų junginiai, oksidai ir chloridai, savo savybėmis visai skiriasi. **Chemiškai panašiais elementais vadiname tokius, kurie, susijungę su kitu elementu, sudaro junginį, turintį panašias chemiškas savybes.** Panašumo laipsnis yra nepaprastai skirtingas. Chemiškai panašių elementų suskirstymas grupėmis, arba klasėmis, nepaprastai palengvina atskirų elementų tyrinėjimą. Halogenų grupė pasižymi labai dideliu atskirų narių panašumu; ji labiausiai tinka atskirus elementų grupės narius rišantiems santykiams pažinti.

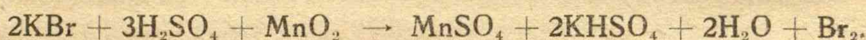
Halogenų junginių palyginimas. Natrio bromidas ($NaBr$), natrio jodidas (NaJ) ir kiek mažiau natrio floridas (NaF) savo išorine išvaizda ir savybėmis yra panašūs į natrio chloridą ($NaCl$), valgomąją druską. Kadangi chlorui, bromui, jodui ir florui betarpiškai jungiantis su metalais, pasigamina druskos, tai juos vadinam halogenais (graik ἅλς — druska, γεννᾶν — gaminti), o jų junginius — halogenų junginiais. Kaip matome iš formulų, halogenai yra vienavalenčiai. Jie visi su vandeniliu sudaro junginius, labai panašius į chloro vandenilį. Halogenų vandenilio rūgštys yra bespalvės dujos (išskyrus floro vandenilį,

kuris yra gana lakus skystis), labai gerai tirpstančios vandeny; susidariusieji tirpiniai yra rūgštys.

Bromas Br_2.

Bromas gamtoje. Chloro, bromo ir jodo junginiai gamtoje paprastai randami drauge, o floro junginiai — atskirai. Ypač bromo randama kalio ir magnio bromide viršutiniuose akmens druskos klodų sluoksniuose (karnalite $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Gaminimas. Bromas gaminamas trimis skirtingais metodais. Pirmas metodas mažai kuo skiriasi nuo paprasto chloro gaminimo būdo. Kadangi bromo vandenilio rūgštis, priešingai druskos rūgščiai, nėra labai vartojama cheminei pramonei, tai kalio bromidą, kuris iš visų bromo junginių lengviausiai gaunamas, veikia koncentruota sieros rūgštimi, ir susidarąs bromo vandenilis oksiduojamas mangano dijoksido milteliais. Visas šis procesas galima išreikšti lygtimis (žiūrėk toliau):



$$2KBr + 3H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow MnSO_4 + 2KHSO_4 + 2H_2O + Br_2.$$

Bromas yra lakus skystis, o gautieji abu sulfatai nėra lakūs. Tokiu būdu pašildžius, drėgni bromo garai persivarys (destiliuosis) ir bus lengva šaldytuvu kondensuoti (sutirštinti).

Antras bromo gaminimo metodas remiasi tuo, kad chloras yra aktingesnis elementas už bromą ir jį išstumia iš junginių. Todėl, leidžiant chlorą į kalio bromido arba natrio bromido tirpinį, pasigamina atitinkamas chloro junginys; bromas atsipalaiduoja:



$$2NaBr + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + Br_2.$$

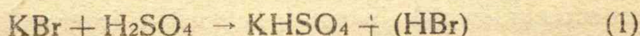
Skystį pašildžius, bromas išsiskiria kartu su vandens garais ir paskui, kaip ir pirma, kondensuojamas.

Bromidų tirpiniai vandeny galima suskaidyti elektros srove; čia išsiskiria laisvas bromas prie teigiamojo elektrodo.

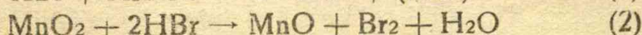
Technikoje bromas dabartiniu laiku gaminamas pirmaisiais dviem metodais. Iš nešvaraus karnalito gaunamas kalio chloridas; pirmykščiame tirpiny (Mutterlauge) yra žymūs geriau tirpstantieji kalio ir magnio bromidų kiekiai. Šiltasis pirmykštis tirpinys nuteka į apvalių akmenų pripildytą bokštą; iš apačios į bokštą įleidžiama chloro, kuris tirpsta skystyje. Tokiu būdu, bromas atsipalaiduoja ir išsiskiria dujų pavidalu. Amerikoje bromas

gaminamas iš jo druskų dabar minėtu metodu, kristalizacijos būdu pašalinus iš jų didelį valgomosios druskos kiekį.

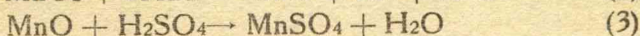
Sudėtingesnių lygčių sudarymas. Kai reikia sudaryti chemiškos lygtys sudėtingesniam procesui, kuriame dalyvauja daugiau negu dvi paimtosios medžiagos, kaip matėme pirmame jau aprašytame bromo gaminimo metode, tad negalima visuomet iš anksto numatyti reikalingų atskirų imamųjų ir susidariusiųjų medžiagų molekulų skaičiaus. Tokiais atvejais pradžioje rašomos vien tik reakcijoje dalyvaujančių medžiagų formulos, ir paskiau įsivaizduojama, kad procesas suskirstytas į keletą **dalinių procesų**, kurie vyksta tarp kiekvienų dviejų paimtųjų medžiagų. Bet, tenka pabrėžti, kad šis proceso suskirstymas yra tiktai priemonė apskaičiuoti, o iš tikrųjų procesas visai nevyksta dalimis. Bet, statydami dalines lygtis, žinoma, taip elgsimės, kad atskiros lygtys reikštų chemiškai manomus viso proceso reakcijos laipsnius. Tad sudarysime pagal šį protavimą bromo gaminimo lygtis:



$$KBr + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + (HBr) \qquad (1)$$

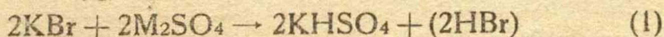


$$MnO_2 + 2HBr \rightarrow MnO + Br_2 + H_2O \qquad (2)$$



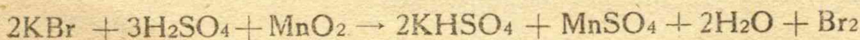
$$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O \qquad (3)$$

Vaduodamies lygtimis (2), turime lygtis (1) padvigubinti:



$$2KBr + 2M_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + (2HBr) \qquad (1)$$

Sudėję šias trejas lygtis, gauname galutines lygtis, kuriose yra tiktai paimtosios ir susidariusiosios medžiagos, o įsivaizduotieji tarpiniai produktai susiprastina:



$$2KBr + 3H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow 2KHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Br_2$$

Fiziškosios savybės. Bromas yra tamsiai raudonas skystis, turįs lyginamąjį svorį 3,18. Jau esant paprastai temperatūrai, bromo garų spaudimas būna didokas (150 mm. 18^0 temperat.), ir todėl jis greit išgaruoja. Bromas verda jau esant 59^0 temperatūrai, jo garai yra tamsiai raudoni. Esant žemai temperatūrai, jis sudaro raudonus, adatų pavidalo krištolus, kurie lydosi — $7,3^0$. Jo prisotintas vandens tirpinys (bromo vanduo) paprasta temperatūra turi maždaug 3 dalis bromo 100-te dalių vandens. Sieros anglyje, alkoly ir kituose organiškuose tirpikliuose bromas daug geriau tirpsta. Iki 750^0 jo garų tankumas yra 160 (deguonies = 32).

Bromas (graik. βρῶμος — smarvė) turi labai nemalonų kvapą; jis blogai veikia nosies ir gerklės gleivių plėkšneles. Bromas nepaprastai smarkiai suardo odą (audinius).

Įdėjus laisvo bromo į krakmolo tirpinį, jokios ypatingos spalvų reakcijos neįvyksta.

Chemiškosios savybės. Bromo molekulos nėra tokios pastovios, kaip vandenilio, deguonies ir azoto molekulos. Atominis bromo svoris yra 79,92; jo molekula garų pavidalu susideda iš dviejų atomų (Br_2). 1050° temperatūra jo garų tankumas yra 150,5, taigi, čia jau pastebimas susiskaidymas į bromo atomus.

Bromas, kaip ir chloras, su vandeniu sudaro nepastovų hidratą.

Bromas betarpiškai jungiasi su vandeniliu. Abiejų dujų mišinys nesprogsta, o jos jungiasi daug lėčiau negu chloras su vandeniliu. Smulkių platinos miltelių akivaizdoje galima šios reakcijos greitumas žymiai padidinti. Bromas betarpiškai jungiasi su metalojidais, kaip antai, su fosforu ir arsenu, ir su daugeliu metalų. Su neprisotintais junginiais ir organiškomis medžiagomis jis elgiasi, kaip ir chloras (žiūrėk ten). Bet, visais šiais atvejais bromo veikimas nėra toks smarkus, kaip chloro. Be to, bromas iš junginių su vandeniliu ir su metalais išstumiamas laisvu chloru.

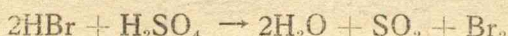
Kalio bromidas vartojamas fotografijoms ir medicinai. Bromo taip pat dideli kiekiai vartojami organiškų dažų gamybai protarpiniams produktams gauti.

Bromo vandenilis HBr.

Galima būtų manyti, kad šis junginys paprasčiausiai gaminamas tokiu pat būdu, kaip ir chloro vandenilis, tai yra veikiant koncentruota sieros rūgštimi kalio bromidą ($KBr + H_2SO_4 \rightarrow HBr + KHSO_4$). Pasirodo, kad šios reakcijos pradžioje, iš tikrųjų, išsiskiria bespalvės dujos, kurios, kaip ir chloro vandenilis, smarkiai rūksta ore. Bet dujos dėl bromo priemaišų beveik tuojau nusidažo geltonai, o paskui rusvai, ir tuo pačiu metu susidaro sieros dijoksidas. Taigi šiuo būdu negalima gryno bromo vandenilio gauti.

Pašalinė čia vykstanti reakcija pasireiškia tuo, kad sie-

ros rūgštis veikia bromo vandenilį, kuris nėra toks pastovus, kaip chloro vandenilis, ir jį oksiduoja.

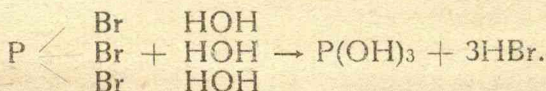


$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + SO_2 + Br_2$$

Toks atsitikimas, kada **dvi reakcijos vyksta tuo pačiu metu**, daugiau ar mažiau viena nuo antros nepareidamos, nėra retas. Abiejų reakcijų greitumą galim įvairiai veikti temperatūra. Taip antai, mūsų pavyzdyje, kylant temperatūrai, antroji reakciją smarkiau vyksta (žiūrėk XV skyr.).

Grynas bromo vandenilis gali būti gaunamas, skaidant kalio bromidą fosforo rūgštimi($KBr + H_3PO_4 \rightarrow HBr + KH_2PO_4$).

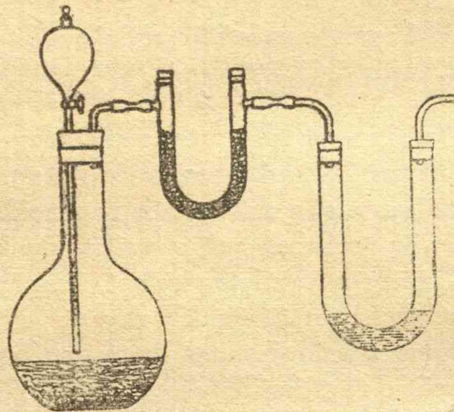
Laboratorijoje bromo vandenilis gaminamas fosforo tribromido hidrolizu (117 pusl.). Maišant bromą su fosforu, vyksta smarkus šių elementų jungimasis ir susidaro fosforo tribromidas, bespalvis skystis, kuris vandeniu lengvai susiskaido į nelakią fosforitinę rūgštį ir bromo vandenilį:



$$P \begin{cases} Br \\ Br \\ Br \end{cases} \begin{matrix} HOH \\ + HOH \\ HOH \end{matrix} \rightarrow P(OH)_3 + 3HBr.$$

Šiedvi reakciji faktiškai vykta tuo pačiu metu. Kolboje (71 pieš.) raudonas fosforas (bespalvis fosforas persmarkiai reaguotų) sumaišomas su dvigubu ar trigubu smėlio svorio kiekiu ir įpilama tik truputys vandens. Bromo vandenilis vandeny labai gerai tirpsta; taigi, jei kolboje būtų daug vandens, tai bromo vandenilis neišsiskirtų, o pasiliktų ištirpęs kolboje. Bromas per lašinimo piltuvėlį pamažėl varvinamas į mišinį. Susidariusios bromo vandenilio dujos iš pradžios leidžiamos pro raudono fosforo ir stiklo perlų pripildytą U pavidalo vamzdį; fosforas užlaiko bromo garus. Norint gauti bromo vandenilio dujų tirpiny, prie pirmojo U pavidalo vamzdžio prijungiamas tokis pat antras vamzdis su vandeniu dujoms absorbuoti (sugerti).

Fiziškosios savybės. Bromo vandenilis yra bespalvės, aštraus kvapo, dujos. Jis yra $2^1/_2$ sykio sunkesnis už orą ir lengvai suskystinamas. Jo tirpingumas vandeny nepaprastai didelis, o paliesdamas drėgną orą, bromo vandenilis pritraukia vandens garus, versdamas juos kondensuotis; paprastai sakoma, kad bromo vandenilis drėgname ore rūksta. Destiliuojamas jo vandens tirpinys elgiasi, kaip ir druskos rūgštis (118 pusl.) Pradžioje daugiausia persivaro arba vanduo, arba bromo van-

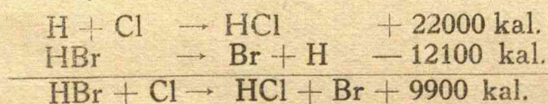


71 pieš.

denilis; tai pareina nuo to, ar tirpinys yra praskiestas, ar labai koncentruotas; galiausiai persidestiliuoja pastovaus virimo taško (126^0 prie 760 mm.) rūgštis, turinti 48% bromo vandenilio.

Bromo vandenilis elektros srovės nepraleidžia nei dujų, nei skystu pavidalu.

Chemiškosios savybės. Bromo vandenilis savo chemiškomis savybėmis lygsta chloro vandeniliui (119 pusl.); jis yra kiek mažiau pastovus, o jo susiskaidymas į abi sudedamąsias dalis pastebimas jau 800^0 temperatūroj. Sausos bromo vandenilio dujos neturi rūgšties savybių (žiūrėk toliau) ir chemiškai nėra labai aktingos, nors jos su keletu metalų elgiasi, kaip ir chloro vandenilis. Smarkiai atšaldžius koncentruotą tirpinį, gaunami tam tikro hidrato ($HBr . 2H_2O$) krištolai; jie atitinka chloro vandenilio hidratą. Sumaišius bromo vandenilio dujas su chloru, vyksta ši reakcija: $2HBr + Cl_2 \rightarrow 2HCl + Br_2$; čia susidaro žymus šilimos kiekis. Bromo vandenilio pasigaminimo (vandenilio ir bromo garų susijungimu) šilima lygi 12100 kalorijų. Jungiantis ekvivalentiniams vandenilio ir chloro kiekiams, šilimos susidaro žymiai daugiau (22000 kalorijų). Šių dviejų skaičių skirtumas rodo tą šilimos kiekį, kuris susidaro, kai chloras iš bromo vandenilio išstumia bromą. Šis įvykis kaip tik atitinka pastovių šilimų sumų dėsnį:



$$H + Cl \rightarrow HCl \quad + 22000 \text{ kal.}$$
$$HBr \rightarrow Br + H \quad - 12100 \text{ kal.}$$
$$HBr + Cl \rightarrow HCl + Br + 9900 \text{ kal.}$$

Šis dydis atitinka dujų pavidalo bromą. Jei ieškoma skysto bromo gaminimosi šilimos, tai prie nurodytojo šilimos dydžio reikia pridėti slaptoji bromo garavimo šilima (7296 kal.), kuri išsiskiria, šiam elementui skystėjant.

Chemiškosios bromo vandenilio rūgšties HBr, Aq savybės. Bromo vandenilio vandens tirpinys yra stipri rūgštis, gerai praleidžianti elektros srovę. Su metalais, metalų oksidais ir metalų hidroksidais jis elgiasi taip, kaip ir druskos rūgštis; taigi, susidaro laisvas vandenilis arba vanduo ir atitinkamas bromidas. Nuo chloro vandenilio bromo vandenilis skiriasi tuo, kad jis ir silpnesnėmis oksidacijos priemonėmis oksiduojamas į bromą. Iš bromo vandenilio rūgšties ir tirpstančių bromidų bromas lengvai išstumiamas chloro vandeniu.

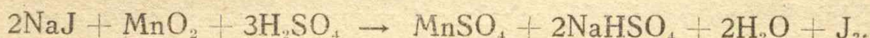
Jodas J_2.

Jodas gamtoje. Jodo, kaip ir bromo, yra jūrų vandenyse, nors ir daug mažesni kiekiai. Kaikurie jūrų augalai jį išsiurbia iš vandens ir paverčia sudėtingais organiškais junginiais. Kaikurių jūrų augalų pelenai turi daugiau kaip 2% jodo. Kitas svarbiausias jodo šaltinis yra čilio (Chile) salietra ($NaNO_3$), kurioje jo yra primaišyti maži kiekiai natrio jodato ($NaJO_3$) ir natrio jodido pavidalu. Šiuo laiku antruoju jodo gavimo šaltiniu pramonėje kurkas daugiau naudojamasi negu pirmuoju.

Tenka pabrėžti, kad mūsų kūne jodo yra daugoka skydinėse liaukose (Schilddrüse, Gland. thyreoidea). Iš skydinių avių liaukų buvo gautas komplikuotas organiškas junginys, vadinamas jodotirinu. Pastarasis labai sėkmingai taikomas kaikurioms ligoms, kaip antai, kretinizmui, surištoms su nežymiu šių liaukų išsivystymu.

Gaminimas. Dirbtuvėse, kur jodas gaminamas iš jūros augalų, šie iš pradžios sudeginami, paprastai duobėse ar tam tyčia įrengtose krosnyse. Šio proceso metu, matyti, tam tikra jodo dalis išgaruodama nyksta, bet pelenuose lieka dar 0,5 — 1,5 nuošimčio natrio jodido. Pelenai tirpinami vandenyje, ir gautasis tirpinys garinamas, kol iškrinta natrio chloridas ir natrio sulfatas. Labai gerai tirpstąs natrio jodidas bus dar tirpinyje; tada jis veikiamas mangano dijoksidu ir sieros rūgštimi. Mangano dijoksido kiekis turi būti

tiksliai tik toks paimtas, kad jo kaip tik užtektų tirpiny esančiam jodui išskirti; kitaip (esant mangano dijoksido pertekliui), atsipalaiduos ir chloras. Šį mišinį pašildžius, jodas išsiskiria garų pavidalu ir kondensuojamas tinkamame priimtuve. Čia vyksta tokia reakcija (palygink 149 pusl.):



$$2NaJ + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + J_2.$$

Panašiu metodu naudojasi ir Prancūzijoje; Ten yra tik tas skirtumas, kad jodui atpalaiduoti vartojamas chloras ($2NaJ + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + J_2$). Chloro pertekliaus reikia vengti, kad nepasigamintų chloro ir jodo junginys, kuris gali lengvai susidaryti, elementams betarpiškai besijungiant. Jodas iškrinta tankių nuosėdų pavidalu. Pirmykštį tirpinį galėtume suskaidyti ir elektros srove, tad jodas išsiskirtų prie teigiamojo elektrodo, bet šis metodas kolkas praktikoje nebuvo taikomas.

Kiekvienu atveju jodas, prieš leidžiant į prekybą, išvalomas. Valymas atliekamas tuo būdu, kad jodas destiliuojamas kartu su trupučiu kalio jodido miltelių (kad užlaikytų laisvą chlorą). Jodas tiesiog kondensuojasi ir virsta kietu kūnu, sudarydamas blizgančias juodas plokšteles (sublimuotas jodas). Destiliacija kieto kūno, kuris betarpiškai vėl virsta kietu stoviu, vadinama **sublimacija.**

Fiziškosios savybės. Jodas (graik. ἰοειδής — fijoletinis) yra kieta medžiaga (lyg. svor. 5); jis sudaro dideles krištolų plokšteles rombų pavidalo. Jodas lydosi 114° ir verda 183° temperatūroj. Jo garai iš pradžių būna rausvai fijoletiniai, o smarkiau pašildžius, pasidaro tamsiai mėlyni.

Jodas vandenyje menkiau tirpsta negu kiti hologenai, ir jo tirpinys silpnai rausvos spalvos. Paprastoj temperatūroj viena dalis jodo tipsta maždaug 5000 — 6000-se vandens dalių. Anglies sulfide ir choroforme jis daug geriau tirpsta ir sudaro fijoletinius tirpinius. Jodo tirpinys alkoly arba etere būna rausvos spalvos. Vandeniniame kalio jodido tirpinyje arba jodo vandenilio rūgštyje jodo ištirpsta dideli kiekiai. Šiais atvejais didesnis jodo tirpumas aiškinamas pasigaminimu tam tikrų junginių, pav., $KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3$. Laisvojo jodo veikimas krakmolo yra jautrus šiųdviejų medžiagų buvimo įrodymas. Veikiant krakmolą verdančiu vandeniu, pasigamina emulsija, kuri gali būti taip fil-

truojama, kad ant filtro neužsilaikytų krakmolo. Jei į tą filtruotą krakmolo emulsiją įdėsime skysčio, turinčio tiktai jodo pėdsakus, (pavyzdžiui, jei paimsime rausvą jodo tirpinį vandenyje), tai skystis nusidažys tamsiai mėlyna spalva. Šia reakcija ir naudojasi krakmolo buvimui įrodyti. Mėlynoji medžiaga nėra chemiškas junginys, bet jodo tirpinys vandeny suspenduotame krakmole. Šita į akis krintanti spalvų reakcija atitinka faktą, kad ištirpusios medžiagos dažnai gamina tirpinius tokios spalvos, kuri skiriasi nuo jųjų pačių spalvos.

Chemiškosios savybės. Molekulinis jodo svoris, kurio garų tankumas buvo nustatytas aukščiau jo virimo taško esančioj temperatūroj, yra 253,8. Kadangi atominis jo svoris lygus 126,92, tai jo molekula susideda iš dviejų atomų. Iki 700° jo tankumo dydis nesikeičia. Bet, aukščiau tos temperatūros garų tankumas smarkiau sumažėja, negu galima būtų laukti Charles'o dėsniu, ir 1700° temperatūroj molekulinis svoris krinta iki 127. Garus pakaitinus, vis didesnis molekulų skaičius susiskaido, galiausiai susiskaido visos molekulos. Kaip visais disocijacijos atvejais, taip ir čia, šaldant garus, jodo atomai vėl susijungia ir virsta molekulomis. Šis susiskaidymo procesas yra labai įsidėmėtinas pavyzdys, kuris mums rodo atsitikimą, kuriame susiduriame su vienaatomiu ir dviatomiu to paties elemento stoviu. Šilima, išsiskirianti atvirkštinių atomų susijungimu, yra labai žymi; ($2J \rightleftarrows J_2 + 28{,}500$ kal.). Tai įrodo, kad chemiškas dviejų tolygios prigimties atomų susijungimas surištas su tokiomis pat žymiomis energijos atmainomis, kaip ir nevienodų medžiagų atomų susijungimas. Vienaatomė ir dviatomė jodo forma, manoma, yra skirtingos chemiškos medžiagos ir, jeigu vienaatomės formos savybių tyrimas nebūtų pasunkinamas tos labai aukštos temperatūros, kurioje ji ir teegzistuoja, tai, be abejo, surastumėm, kad ji turi kitokias chemiškas savybes, negu dviatomis pavidalas.

Jodas su vandeniu nesudaro hidrato. Jis yra mažiau linkęs susijungti su vandeniliu. Jodas betarpiškai jungiasi su kaikuriais metaloidais ir daugeliu metalų. Jo susijungimas su bespalviu fosforu vyksta akimirksniu be jokios šilimos suteikimo. Chloras, kaip ir bromas, išstumia jodą iš junginių su vandeniliu ir su metalais ($2HJ + Br_2 \rightarrow 2HBr + J_2$).

Jodo vanduo yra, kaip ir chloro vanduo, oksidacijos priemonė (oksidatorius), bet jis veikia daug silpniau. Jis sulfitinę rūgštį (žiūrėk ten) oksiduoja į sieros rūgštį. Jodo ir vandens vaidmuo šioj reakcijoj reiškiamas tokiomis molekulinėmis lygtimis:



$$J_2 + H_2O \rightarrow 2HJ + (O).$$

Bet šis procesas vyksta tiktai tokios medžiagos akivaizdoj, kuri deguonį suvartoja. Analizin. chemijoje naudojasi jodo kalio jodide tirpiniu, turinčiu žinomą jojo kiekį (**normalinis tirpinys**), oksiduojamosios medžiagos kiekiui nustatyti. Oksiduojamosios medžiagos kiekis matuojamas suvartotu normalinio jodo tirpinio kiekiu, kuris, atiduodamas savo jodą, nustoja spalvos. Šį metodą vadiname **jodometrija.**

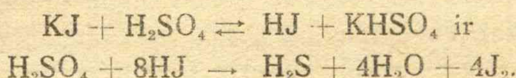
Jodas ir jodo junginiai labai dažnai vartojami. Jodo tirpiniu alkoly (jodo tinktūra) naudojasi putmenims sunaikinti. Medicinai taip pat vartojami jodoforma (CHJ_3) ir kalio, rubidžio ir natrio jodidai. Kalio jodidas taip pat vartojamas fotografijos plokštelėms gaminti. Dideli jodo kiekiai suvartojami dažų dirbtuvėse protarpiniams anilino dažų produktams gaminti.

Jodo vandenilis HJ.

Gaminimas. Gryno jodo vandenilio negalima pagaminti betarpiškai sujungiant vandenilį ir jodą. Susijungimas vyksta lėtai, ir kadangi reakcija yra apverčiama, tai ji visuomet lieka nevisiška: $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$. Gerai susmulkintos platinos akivaizdoje susijungimas vyksta greičiau, bet daugiau jodo vandenilio, vis dėlto, nepasigamina. Pavyzdžiui, 445° temperatūra susijungia 79% jo sudedamųjų dalių, o likusiosios dalies neveikia nei ilgas kaitinimas, nei platina. Kitomis temperatūromis tas santykis yra kitokis, bet niekuomet reakcija nevyksta iki galo. Vandenilio ir jodo susijungimas nevisiškas dėl to, kad čia visai neatsipalaiduoja energijos arba tik labai mažai jos teatsipalaiduoja. 18° temperatūra šis procesas yra endotermiškas (— 6100 kalorijų HJ-dui), o 4000° — jis kad ir vyksta ekzotermiškai, tačiau atsipalaiduoja tik 535 kalorijų.

Jodo vandeniliui gauti taip pat negalima pritaikinti koncentruotos sieros rūgšties veikimo kalio arba natrio jodido. Šiuo atveju kaip ir bromo vandenilio rūgšties gaminime sieros

rūgštis redukuojama jodo vandeniliu, gaminantis jodui. Bet, kadangi jodo vandenilis dar nepastovesnis, todėl sieros rūgšties redukcija daug tobūlesnė, ir svarbiausias produktas susidaro sieros vandenilis. Tuo pačiu laiku vyksta tokios reakcijos:

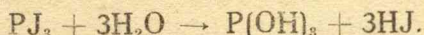


$$KJ + H_2SO_4 \rightleftarrows HJ + KHSO_4 \text{ ir}$$
$$H_2SO_4 + 8HJ \rightarrow H_2S + 4H_2O + 4J_2.$$

Kai tik reakcijos šilima užtektinai pakelia temperatūrą, beveik visas jodo vandenilis oksiduojamas[1].

Sumaišius ir pašildžius gerai susmulkintą natrio jodidą ir koncentruotą fosforo rūgštį (žiūrėk 116 pusl.), pasigamina **grynas jodo vandenilis** ($NaJ + H_3PO_4 \rightleftarrows HJ \uparrow + NaH_2PO_4$). **Šia** reakcija pirmiau buvo naudojamasi jodo vandenilio dujoms gaminti.

Bet, geriausias metodas jodo vandeniliui gauti panašus į tą, kuris buvo išdėstytas, kalbant apie bromo vandenilį. Fosforas ir jodas betarpiškai jungiasi, virsdami PJ_3, tai yra geltona kieta medžiaga, kuri smarkiai reaguoja su vandeniu, gamindama fosforitinę rūgštį ir jodo vandenilį:



$$PJ_3 + 3H_2O \rightarrow P(OH)_3 + 3HJ.$$

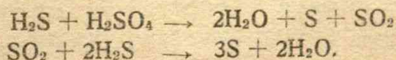
Išvengus vandens pertekliaus, kuris jodo vandenilį tirpintų, jodo vandenilis dujų pavidalu išsiskirs nepertraukiama srove.

Dažnai, kai reikia gaminti vandeninis jodo vandenilio tirpinys, o ne pačios dujos, vartojamas ir kitas metodas. Jodo milteliai sumaišomi su vandeniu, į kurį įleidžiama sieros vandenilio srovė. Jodas lėtai vandeny ištirpsta, J_2 (kietas) $\rightleftarrows$ J_2 (ištirpintas); paskui veikia ištirpintąjį sieros vandenilį, H_2S (dujos) $\rightleftarrows$ H_2S (ištirpintos). Siera iškrinta smulkių miltelių pavidalu S (ištirpinta) $\rightleftarrows$ S (kieta), ir susidaro jodo vandenilis pagal tokias lygtis:



$$H_2S + J_2 \rightarrow 2HJ + S.$$

[1] Vartojant didelį sieros rūgšties kiekį, susidaro taip pat sieros dijoksidas ir laisva siera. Tai yra pasekmė pašalinės reakcijos — sieros vandenilio su sieros rūgštimi, ir sieros dijoksido su sieros vandenilio pertekliumi:



$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + S + SO_2$$
$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O.$$

Tačiau ši reakcija vyksta tik vandens akivaizdoje, nors vanduo lygtyse nerašomas. Tirpinys nufiltruojamas nuo sieros ir garinimu sukoncentruojamas; tokiu būdu gaunama 57% jodo vandenilio rūgšties.

Pastarasis metodas teorijos atžvilgiu yra labai įsidėmėtinas. Jodas, turėdamas tik mažą palinkimą jungtis su laisvu vandeniliu, čia pajėgia suskaidyti vandenilio junginį ir susijungti su vandeniliu. Priežastis yra ta, kad dėl žymios jodo vandenilio vandeny tirpimo šilimos (19 200 kal.) reakcija, kuri paprastai būna endotermiška, virsta ekzotermiška. Nėsant vandens, kalbamasis procesas lengvai vyksta priešinga kryptimi (žiūrėk taip pat sieros vandenilio gaminimo).

Fiziškosios savybės. Jodo vandenilis yra bespalvės, aštraus kvapo, dujos. Molekulinis jo svoris yra 128, taigi, šios dujos yra daug sunkesnės už orą (molekulinis svoris 28,955, 125 pusl.). Dujų ir suskystintame stovy jis nepraleidžia elektros srovės. Vandeny labai gerai tirpsta; 0° temperatūra 10 gr. vandens ištirpina 90 gr. šių dujų; taigi susidaro 90% tirpinys. Savo savybėmis šis tirpinys panašus į chloro vandenilį ir bromo vandenilį (žiūrėk 118 pusl. ir 152 pusl.). Mišinys, turįs pastovų virimo tašką, perdestiliuojamas 127° temperatūra (760 mm. spaudimu) ir turi 57% jodo vandenilio.

Chemiškosios savybės. Iš visų halogenų vandenilio nepastoviausias jodo vandenilis. Jau 180° temperatūra jis pradeda pastebimai skaidytis į sudėdamąsias savo dalis. Kadangi jodo vandenilis lengvai išskiria vandenilį, jis gali būti sudeginamas deguonyje: $4HJ + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2J_2$. Sumaišius HJ dujas su chloru, vyksta smarki reakcija, lydima ugnies pasireiškimu; jodas atsipalaiduoja, ir pasigamina chloro vandenilis $Cl_2 + 2HJ \rightarrow 2HCl + J_2$. Panašiu būdu ir bromo garai išstumia jodą iš jodo vandenilio.

Chemiškosios jodo vandenilio rūgšties HJ, Aq savybės. Jodo vandenilio tirpinys vandeny turi beveik tas pačias savybes, kaip chloro vandenilio ir bromo vandenilio rūgštys. Veikiant jį oksiduojančiomis medžiagomis, pav., mangano dijoksidu, susidaro laisvas jodas; abi anos rūgštys atitinkamai oksiduojasi į chlorą ir bromą. Jodo vandenilio rūgšties oksidacija vyksta taip lengvai, kad ji gali būti sužadinta net ir oro de-

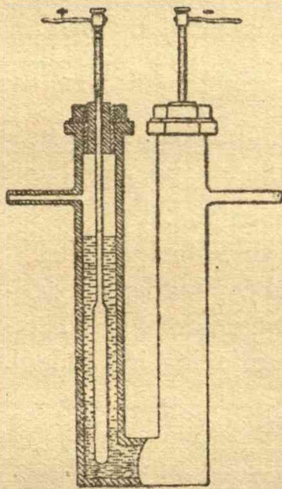
guonimi; dėl tos priežasties jodo vandenilio rūgštis ore pamažėl nusidažo rausvai ($O_2 + 4HJ \rightarrow 2H_2O + 2J_2$). Šviesa labai pagreitina oksidavimą oro deguonimi. Laisvas jodas lieka ištirpęs jodo vandenilio rūgštyje, kur jis, tur būt, sudaro junginį HJ_3. Kai, galiausiai, laisvojo jodo kiekis pasidaro didesnis, o jodo vandenilio kiekis sumažėja, jodas iškrinta krištolų pavidalu. Kadangi jodo vandenilio rūgštis lengvai išskiria vandenilį, todėl ji chemijoje dažnai vartojama redukcijos priemone.

Nors sausos dujos nėra rūgštis, bet tirpinys turi visas charakteringąsias jos savybes (palygink 50 pusl.). Vandenilis gali būti pavaduojamas metalais, kaip antai, cinku ir magniu. Rūgštis su metalų oksidais ar hidroksidais sudaro jodidą ir vandenį.

Floras F_2.

Iš visų halogenų grupės elementų floras yra aktingiausias, ir mes, tiesą pasakius, turėtume juo pradėti halogenų aprašymą. Bet pirmenybė buvo duota chlorui, nes jo junginiai yra labiau žinomi. Floro gamtoje yra tik junginiuose. Jo visados yra florito minerale (kalcio floridas CaF_2) ir krijolite, dvigubam aliuminio bei natrio floride ($AlF_3 . 3NaF$), be to, apatite, kauluose, ypač dantyse.

Gaminimas. Pašildžius floro vandenilio rūgštį su mangano dijoksidu, jokia oksidacija nevyksta, ir floro negaunama. Ligi naujausių laikų visi bandymai elementą pagaminti nuėjo niekais; buvo pripažinta, kad šio nepasisekimo priežastis glūdi nepaprastai dideliame floro giminingume su kitais elementais. Galiausiai 1886 metais Moissan'ui pasisekė floras pagaminti; jis suskaidė bevandenę floro vandenilio rūgštį elektros srove. Tam tikslui paruoštas aparatas (72 pieš.) padarytas iš vario; floras pradžioje sudaro ant aparato sienelių ploną vario florido sluogsnį, kuris apsaugo aparatą nuo tolimesnio floro veikimo. Bandymas daromas — 23° temperatūroje. Elektrodai padaryti iš platinos ir iridžio lydinio, nes tiktai šis lydinys nepasiduoda elektrolizu išskiriamo floro veikimui. Floro vandenilis, kaip ir kiti halogenų vandeniliai, elektros nepraleidžia; kad jis praleistų elektros srovę, reikia jame ištirpinti nedidelis natrio florido kiekis. Floras išsiskiria ant teigiamojo elektrodo, o vandenilis ant neigiamojo. Įpylus į U pavidalo aparatą floro vandenilio, jis užkemšamas kamščiais, padarytais iš kalcio flo-



72 pieš.

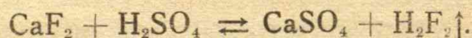
rido. Kalcio floridas, žinoma, nebegali daugiau besijungti su floru. Dujų pavidalo florui rinkti ir tirti šoniniai aparato vamzdžiai sujungiami su kitais vario vamzdžiais ir, reikalui esant, paliekami maži kalcio florido langeliai. Buvo pastebėta, jog labai rūpestingai išdžiovintas floras stiklo neveikia.

Fiziškosios savybės. Floras yra dujos, kurių spalva panaši į chloro spalvą, tačiau šviesėlesnė. Jo tankumas nėra tiksliai nustatytas; gautieji dydžiai rodo, kad molekulinis jo svoris yra 38; taigi jo molekula susideda iš dviejų atomų (atominis svoris lygus 19). Iš visų halogenų floras sunkiausiai suskystinamas. Skystas floras verda — 186° temperatūroje.

Chemiškosios savybės. Floras jungiasi su visais elementais, išskyrus deguonį, azotą ir chlorą, ir daugeliu atvejų jungimasis prasideda savaime, nesuteikus jokios laukuojosios (išorinės) šilimos. Sausos platinos ir aukso floras beveik neveikia. Sumaišius su vandeniliu, floras sprogsta paprastoj temperatūroj, saulės šviesai neveikiant. Floras akimirksniu išstumia deguonį iš vandens ir gamina ozoną (žiūrėk ten). Įpylus lašą vandens į floro pripildytą vamzdį, šis prisipildo tamsiai mėlynų ozono dujų: $3F_2 + 3H_2O \rightarrow 3H_2F_2 + O_3$. Floras išstumia chlorą iš chloro vandenilio taip lengvai, kaip chloras arba bromas išstumia jodą.

Floro vandenilis H_2F_2.

Gaminimas. Grynas ir sausas floro vandenilis patogiausia gauti, kaitinant kalio hidrofloridą: $2KHF_2 \rightarrow K_2F_2 + H_2F_2$ Paprastai floro vandenilis gaunamas vandens tirpinio pavidalu. Kalcio floridas su koncentruota sieros rūgštimi pašildomas ir mišinys destiliuojamas platinos retortoje:



$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + H_2F_2\uparrow.$$

Floro vandenilio rūgštis pervaroma ir surenkama destiliuotam vandeny. Gautas tokiu būdu vandeninis tirpinys rei-

kia laikyti švino, kaučiuko arba parafino induose, nes stiklą ši rūgštis veikia (žiūrėk toliau).

Fiziškosios savybės. Floro vandenilis yra bespalvis skystis, verdąs 19,4° temperatūroj. Jis lengvai susimaišo su vandenim; šį mišinį destiliuojant, susidaro, galiausiai, pastovios virimo temperatūros (120° temper. 760 mm. spaud.) rūgštis, turinti 35% floro vandenilio. Floro vandenilio garų tankumas tarp jo virimo taško ir 30° temperatūros atitinka molekulinį svorį 40, ir todėl jo formula turi būti rašoma H_2F_2. Augščiau šios temperatūros garai pasidaro lengvesni, o 88° temperatūroj molekulinis svoris krinta iki 20, tai yra dydis, kurį atitinka formula HF.

Asocijacija. Daugelis junginių į floro vandenilį panašūs dėl to, kad jie susideda iš tokių molekulų, kurios yra paprasčiausiojo galimo dydžio kartotiniai. Šį reiškinį vadiname **asocijacija**[1]. Pavyzdžiui, sieros rūgštis ir azoto rūgštis skystame stovyje susideda iš kartotinių molekulų (H_2SO_4) ir (HNO_3). Taip pat vandeniui reikia rašyti $(H_2O)_2$ arba net $(H_2O)_3$, o jo garai atitinka sudėtį H_2O. Tokiais atvejais, kylant temperatūrai, vyksta pamažėl d i s o c i j a c i j a į paprastesnes molekulas. Kartais šis molekulų tarpusavio susijungimas vadinamas p o l i m e r i z a c i j a.

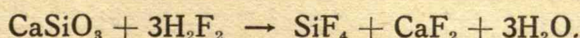
Asocijacijos atvejais žemose temperatūrose pastebėti molekuliniai svoriai yra mažiausiojo galimo molekulinio svorio kartotiniai (pirmiau minėtame pavyzdyje HF). Tačiau, nors daugelio medžiagų formulos ir rodo, kad jų molekulos susideda iš keleto paprasčiausių molekulų, vis dėlto, kylant temperatūrai, disocijacijos į atitinkamas paprasčiausias molekulas nevyksta. Pavyzdžiui, acetilenas visose temperatūrose turi sudėtį C_2H_2, acto rūgštis iki virimo temperatūros — $C_4H_8O_4$, o augštesnėse temperatūrose ji turi paprastesnę molekulinę sudėtį $C_2H_4O_2$.

Chloriškosios floro vandenilio rūgšties H_2F_2, Aq savybės. Metalai, kaip antai cinkas ir magnis, reaguoja į floro vandenilio rūgštį, išskirdami vandenilį. Reakcija čia nėra tokia smarki, kaip su kitomis halogenų vandenilio rūgštimis. Šita rūgštis sudaro su metalų oksidais ir hidratais floridus. Turėdami galvoje molekulinę floro vandenilio rūgšties H_2F_2 formulą, gamindami druską, tikimės tam tikro skirtumo iš kitų halogenų van-

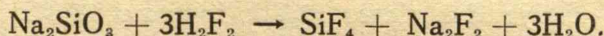
[1]) Kaikurie elementai turi panašią savybę (139 pusl.).

denilio rūgščių: joje galėsime vieną ar abu vandenilio atomu pakeisti metalu. Viena žinomiausių floro vandenilio rūgšties druskų yra minėtasis kalio hidrofloridas KHF_2; $KOH + H_2F_2 \rightarrow KHF_2 + H_2O$. Šiuo atžvilgiu floro vandenilio rūgštis yra panaši į sieros rūgštį ir kitas rūgštis, turinčias daugiau kaip vieną pakeičiamą vandenilio atomą. Druskos, turinčios metalais pakeičiamą vandenilį, vadinamos **rūgščiomis druskomis.**

Svarbiausioji floro vandenilio rūgšties savybė priklauso dideliam floro giminingumui su siliciu; šiemdviem elementam susijungus, susidaro dujų pavidalo silicio tetrafloridas. Stiklas, kuris paprastai gaminamas, lydant natrio karbonatą, kalkes ir smėlį (silicio dijoksidas), yra kalcio ir natrio silikatų mišinys. Jis lengvai suskaidomas floro vandenilio rūgštimi:



$$CaSiO_3 + 3H_2F_2 \rightarrow SiF_4 + CaF_2 + 3H_2O.$$



$$Na_2SiO_3 + 3H_2F_2 \rightarrow SiF_4 + Na_2F_2 + 3H_2O.$$

Pagal šią schėmą suskaidomi ir visi kiti silikatai. Silicio tetrafloridas išlekia, o kalcio ir natrio floridai, būdami kieti kūnai, lieka. Tokiu būdu, stiklas visiškai susiskaido. Todėl, floro vandenilio rūgšties garai vartojami stiklui graužti. Šiam tikslui stiklo paviršių pridengia parafinu, floro vandenilio garų veikimui apsaugoti; tose vietose, kur norima išėsdinti, parafino sluogsnį pašalina aštriu įrankiu. Floro vandenilio garai, palietę stiklo paviršių, daro jį šiurkštų. Floro vandenilio tirpinys taip pat gali būti tam tikslui panaudotas; jis irgi vienodai išėda viršutinį stiklo sluogsnį. Floro vandenilio rūgštis vartojama dar tokių silikatų mineralų analizams, kurių kitos rūgštys neveikia.

Bendroji halogenų grupės apžvalga.

Čia nurodysime keletą halogenų ir jų junginių savybių, iškelti aikštėn šių elementų panašumui ir skirtumui. Labiausiai kreiptinas dėmesys į tai, **kad halogenai skirstomi tam tikra tvarka kurios nors (chemiškos ar fiziškos) savybės žvilgsniu, tad pasirodys, kad ta pati tvarka tinka ir kitoms jų savybėms.** Pavyzdžiui, jei nagrinėsime: 1. Fiziškąsias jų savybes, pastebėsime, kad halogenų spalva pasidaro tamsesnė, einant nuo floro į chlorą, bromą ir jodą. Lyginamasis jų svoris ta pačia tvarka didėja; lakumas mažėja: floras sunkiausiai suskystinamas,

o jodas yra kieta medžiaga ir verda gana augštoje temperatūroje. 2. Chemišku žvilgsniu pastebime tokį nuoseklumą: halogenams besijungiant su metalais ir su vandeniliu, didžiausiąją reakcijos energiją rodo floras, o kitų halogenų reakcijos energija pamažėl mažėja nuo floro į jodą. Paskui matysime, kad giminingumas su deguonimi, atvirkščiai, nuo floro į jodą didėja. 3. Šių elementų sudėtys junginiuose rodo, kad su vandeniliu ir su metalais jie jungiasi, kaip vienavalenčiai elementai, o deguonies junginiuose (žiūrėk ten) jie dažnai turi augštesnį valentingumą. Junginiai, kuriuos jie sudaro su kokiu nors elementu, yra vienas į kitą labai panašūs. Pavyzdžiui, visi halogenų vandenilio junginiai, ištirpinti vandenyje, sudaro rūgštis. Žymų nukrypimą nuo to bendro halogenų sutapimo pastebime, nagrinėdami atitinkamų junginių tirpumą. Visos jų natrio druskos tirpsta vandeny. Sidabro chloridas, bromidas ir jodidas beveik netirpsta; tirpumas šia tvarka mažėja. Sidabro floridas, priešingai, gerai tirpsta. Kalcio junginiai su chloru, bromu ir jodu labai lengvai tirpsta vandeny, o kalcio floridas beveik visai netirpsta .

Tenka pabrėžti, kad ši tvarka, kuria mes suskirstėme elementus pagal jų savybes, atitinka atominių jų svorių didėjimą (žiūrėk perijodinės sistėmos).

Halogenų tarpusavio jungimasis.

Jau buvo prie progos pasakyta, kad jodas jungiasi su chloru, sudarydamas tam tikrą junginį. Iš tikrųjų, jodas sudaro su chloru du junginiu. Žinomesnis junginys yra raudonas, krištolinis jodo monochloridas JCl sudėties. Antras junginys JCl_3 susidaro, imant chloro perteklių. Jodas su bromu jungiasi, gamindamas junginį JBr, o su floru, spėjama, jodas sudaro junginį JF_5 sudėties. Visi šie junginiai nėra labai pastovūs. Pasirodo, kad chemiškai panašūs elementai dažniausiai mažai telinkę tarpusavy jungtis.

Pratimai:

1. Kokių priemaišų gali būti parduodamame jode? Kokiu būdu jis atpalaiduojamas nuo priemaišų, šildant jodą su kalio jodidu (154 pusl.)?

2. Išaiškinkite oro drėgnumo kondensaciją halogenų vandeniliu (palyg. 118 pusl.)?

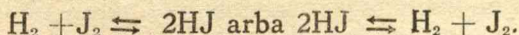
3. Išvardinkite: a) fiziškąsias, b) chemiškąsias halogenų savybes, c) chemiškus jų tarpusavio santykius.

4. Naudodamiesi 149 pusl. nurodytu metodu, sudarykite vienos reakcijos lygtis gaminti: jodui, vandeniui ir sieros vandeniliui, veikiant sieros rūgštimi kalio jodidą?

XIV SKYRIUS.

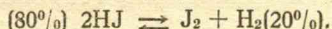
Chemiškoji pusiausvyra.

Apverčiamieji procesai. Kalbant apie jodo vandenilio pasigaminimą iš elementų (156 pusl.) buvo minėta, kad 445° temperatūroje reakcija sustoja, nors jodo ir vandenilio kiekis jodo vandeniliui pagaminti dar nėra suvartotas. Tai aiškinama tuo (158 pusl.), kad 180° temperatūroj prasideda pastebimas **junginio skaidymasis**, kuris 445° temperatūroj jau žymiai padidėja. Todėl, ir jodo vandenilis tose sąlygose, kuriose jis susidaro, iš dalies vėl susiskaido; taigi, tuo pačiu metu vyksta dvi viena antrai priešingos reakcijos, ir pasekmė, kad nė viena abiejų reakcijų negali įvykti iki galo. Kaip galima spėti, taip ir bandymas rodo, jog nėra jokio skirtumo, ar mes imsime pačius elementus, ar junginius; jei dujas tam tikrą laiką pašildysime vamzdyje, tai abiem atvejais susidariusių produktų santykiai bus tokie pat. Iš to galima padaryti išvada, kad chemiškoji reakcija daugiau ar mažiau vyks nevisiškai, jei tose pačiose aplinkybėse vyks ir priešinga reakcija. Apverčiamuosius procesus lygtyse reiškiame dviem priešingos krypties rodyklėmis:



$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ \text{ arba } 2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2.$$

Tenka pabrėžti, kad apverčiamųjų procesų išreiškimas lygtimis yra tam tikras nukrypimas nuo pirmykščių lygčių prasmės. Pavyzdžiui, 445° temperatūroj 80% būna HJ pavidalu, o 20% — atskiri elementai:



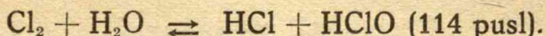
$$(80\%)\ 2HJ \rightleftarrows J_2 + H_2(20\%).$$

Tad abiejose lygčių pusėse kiekiai nėra lygūs. Kiekviena lygčių pusė, skyrium paimta, rodo medžiagas reakcijai reikalingais svorio santykiais. Taigi, apverčiamosios reakcijos lygtys rodo tik kitimą, kuris būtų gautas, jei viena iš priešingų reakcijų vyktų iki galo.

Nurodysime kelius kitus tos rūšies reakcijų pavyzdžius: 1. Reakcijos tarp sieros rūgšties ir natrio chloro (115 pusl.) ir 2 tarp. chloro ir vandens (114 pusl.), kurios buvo savo laiku

smulkiai išdėstytos; 3. geležies ir vandens arba magnetinio geležies oksido ir vandenilio reakcija (55 pusl.); 4. elgimasis bario dijoksido (30 pusl.), hidratų (72 pusl.), jodo garų (139 pusl.), vandens garų (68 pusl.), sieros garų (139 pusl.), fosforo garų (139 pusl.) ir gyvsidabrio oksido (29 pusl.).

Kai tam tikrose sąlygose (apie jas bus kalbama toliau) apverčiamoji reakcija beveik iki galo vyksta viena kryptimi, tai šis faktas nurodomas storesne rodykle:

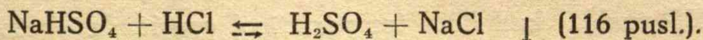


$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO \text{ (114 pusl).}$$

Jei beveik visiškas reakcijos vykimas pareina nuo susidariusių nuosėdų arba dujų išlėkimo (išgaravimo), tai šis faktas išreiškimas stačiomis (vertikalinėmis) rodyklėmis:



$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_2 + HCl \uparrow \text{ (115 pusl.).}$$



$$NaHSO_4 + HCl \rightleftarrows H_2SO_4 + NaCl \downarrow \text{ (116 pusl.).}$$

Ne visos chemiškos reakcijos priklauso prie šios kuopos (grupės); daugelis iš jų be pertraukos vyksta, iki paimtosios medžiagos galutinai išnyksta. Ekvivalentiniai magnio ir deguonies kiekiai jungiasi visiškai: ($2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$); šiuo atveju reakcijos produktas nesusiskaido, net baltai įkaitus, dėl energingo kalbamųjų medžiagų jungimosi.

Chemijos moksle, vis dėlto, vyrauja pažiūra, kad, aplamai, visi chemiškieji procesai vyksta apverčiamai. Spėjama, kad tuose procesuose, kurie, matyti, vyksta iki galo, priešingoji reakcija nors ir nepastebima duotosiose sąlygose, tačiau labai nežymiai vyksta.

Kinetinis paaiškinimas. Dabar nagrinėsime apverčiamąjį procesą, remdamiesi kinetine molekulų hipoteza. Įsivaizduokime, kad imame medžiagas, kurios išreikštos viena apverčiamosios reakcijos lygčių puse. Judėdamos šių medžiagų molekulos dažnai viena su kita susiduria, ir, kaipo šio trynimosi išdava, įvyksta chemiškas kitimas. Pradžioje naujai susidarančių molekulų rūšių bus maža, bet, reakcijai vykstant, jų skaičius didėja. To išdava tokia, kad paimtųjų medžiagų kiekis sumažėja, ir dėl to jų molekulų susidūrimai ne taip dažnai pasikartoja; tokiu būdu, reakcijos greitumas, apie kurią kalbame, sumažėja. Antra vertus, susidarančiųjų produktų molekulos dažniau susidurs (jos reaguoja viena kitą), ir tokiu būdu priešingosios reakcijos greitumas didėja. Taigi, reakcijos greitumas viena kryptimi nuolat mažėja, o priešingosios reakcijos greitu-

mas nuolat didėja. Galiausiai, abu greitumu pasidaro vienodu, ir tada nei viena, nei kita kryptimi nevyksta pastebimo kitimo.

Iš tų samprotavimų išeina, kad atrodo, jog reakcija sustojo, o faktinai ji tebevyksta be pertraukos. Kadangi abi priešingosios reakcijos vyksta vienodu greitumu, tai jokios atmainos nebūna. Iš tikrųjų reakcija ramaus stovio nepasiekia, o visą laiką vyrauja pusiausvyra. Todėl mes ir kalbame apie **chemiškąją pusiausvyrą** — ir tokius procesus, kurie veda prie pusiausvyros, vadiname apverčiamaisiais. Plačiai išnagrinėję santykius tarp skysčio ir garų (67 pusl.) ir (69 pusl.) ledo ir vandens (67 pusl.), prisotinto tirpinio ir neištirpintos medžiagos (99 pusl.), dujų ir dujų tirpinio (96 pusl.), mes jau susipažinome su apverčiamosios reakcijos sąvoka. Visus šiuos reiškinius ir kiekvieną apverčiamąją reakciją galim aiškinti kinetine hipoteza.

Apverčiamieji procesai mums taip pat rodo, kad duotosios chemiškos reakcijos greitumas arba lėtumas pareina nuo dviejų aplinkybių: mišinio homogeniškumas arba nehomogeniškumas ir molekulinė kiekvieno komponento koncentracija.

Homogeniškumo įtaka. Jei duotosios medžiagos gali glaudžiai viena su kita susilieti, tai ši aplinkybė, matyti, joms padės reaguoti. Tai kaip tik atsitinka dujose ir skystuosiuose mišiniuose,kur kiekviena molekula vienodai susiduria su kiekviena kita molekula.Bet,kai reakcija vyksta tarp skysčio ir dujų,kurios skystyje nepergeriausiai tirpsta, arba tarp skysčio ir jame plaukiančios medžiagos, taip pat tarp kietos medžiagos ir dujų, tai įvairios molekulų rūšys mažiau tarp savęs susiduria. Todėl, reakcijos eiga nehomogeniškame mišinyje pareina nuo grynai fiziškų aplinkybių. Kelios svarbios nuo to pareinančios išdavos jau buvo nagrinėtos sąryšy su chloro vandenilio gaminimu (115 pusl.).

Molekulinės koncentracijos įtaka. Net ir tuo atveju, kai mišinys yra homogeniškas, reakcijai gali turėti įtakos kita aplinkybė. Duotojo molekulų skaičiaus susidūrimų dažnumas ir susijusi su tuo chemiška reakcija, matyti, pareina nuo molekulų koncentracijos. Greitesnės chemiškos reakcijos nesužadina ir didesni medžiagos kiekiai, jei jie paskirstyti atitinkamai didesnėj erdvėj. Chemiškųjų procesų greitumo didėjimas pareina ne nuo medžiagos kiekio, bet nuo **jos molekulų koncentracijos.**

Patyrimas rodo, kad sistėmoje esanti pusiausvyra tuojau nyksta, kai tik mes pakeičiame molekulinę vieno komponento koncentraciją. Pav., jei vandeniliui veikiant jodą, **į tą pačią erdvę** įleidžiamas vandenilio perteklius, tai tuo palengvinamas jodo vandenilio pasigaminimas, nes skaičius susidūrimų tarp vandenilio ir jodo didėja, bet tuo pačiu metu skaičius susidūrimų jodo vandenilio molekulų, sukeliančių priešingąją reakciją, nesikeičia. Taigi, kiekis jodo vandenilio, susidarančio iš tam tikro jodo kiekio, gali dabar pasidaryti didesnis. Jodo pertekliaus įvedimas turėtų tą pačią įtaką.

Visa tai lengva įrodyti bandymu. Sumaišius geležies chlorido ir amonio tijocijanato (radonato) tirpinius, pasigamins skystis, turįs **kraujo raudonumo** geležies tijocijanatą:



$$FeCl_3 + 3NH_4CNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3HN_4Cl.$$

Šis procesas yra apverčiamas. Jei abi tik-ką dabar minėtas druskas sumaišysime labai praskiestam tirpiny tokia proporcija, kokios reikalauja lygtys, pavyzdžiui, jei įpilsime 20 cm^3. abiejų druskų $\frac{1}{10}$ normalinio tirpinio (92 pusl.) į keletą litrų vandens, tai gausim silpnai raudoną tirpinį. Šį tirpinį padalysime į keturias dalis ir vieną dalį palyginsime. Į dvi kitas dalis įpilsime truputį koncentruoto geležies chlorido arba amonio tijocijanato tirpinio, ir abiem atvejais spalva pasidarys tamsesnė, nes susidaro daugiau geležies tijocijanato. Į ketvirtą dalį įpilsime kelius koncentruoto amonio chlorido tirpinio lašus; spalva čia beveik visai dingsta, nes tuo sukeliama smarkesnė priešingoji reakcija.

Taigi, mes galime išvesti **bendrą dėsnį**, kad, esant apverčiamiems procesams tarp homogeniško mišinio medžiagų, **kiekis per tam tikrą laikotarpį vykstančio chemiško kitimo pareina nuo molekulinės kiekvieno komponento koncentracijos.** Reakcijos greitumas, be to, pareina ir nuo **temperatūros.**

Kartais vietoje „molekulinės koncentracijos" vartojamas pavadinimas „aktinga masė". Bet šis pavadinimas yra klaidingas, nes, kaip matėmė, reakcijos greitumas pareina ne nuo pačios masės, bet nuo jos kiekio duotajame tūryje.

Santykis tarp molekulinės koncentracijos ir reakcijos greitumo. Tik dabar išdėstytus principus išreiškiame tikslėliau. Pirmiausia atkreipsime savo akis į homegeniškus mišinius ir neapverčiamuosius procesus.

Molekulinė koncentracija kiekvienai medžiagai paprastai išreiškiama skaičium medžiagos **molių** (grammolekulinis svoris, 92 pusl.), esančių viename mišinio litre. Vadinamieji grammolekuliniai visų medžiagų svoriai turi vienodą molekulų skaičių, būtent: tiek, kiek atitinka 32 gr. deguonies. Tokiu būdu, skaičius molių viename litre taip pat yra matas molekulinei medžiagos koncentracijai.

Pav., tirpinys, turįs 25,4 gr. laisvo jodo (= 0,1 molekulinio svorio J_2) vienam litre, yra 0,1 moliarinis, ir molekulinė jodo koncentracija yra 0,1. Jei duotoji medžiaga yra dujos, tai molekulinė koncentracija proporcinga parcijaliniam dujų spaudimui. Vienas molis dujų, esant vienos atmosferos spaudimui ir 0^0, užima 22,4 litro tūrį. Todėl, jei viena dujų grammolekulų yra vienam litre, tai molekulinė jų koncentracija lygi 1 ir parcijalinis jų spaudimas lygus 22,4 atmosferos. Jei parcijalinis dujų spaudimas mišinyje lygus dviem atmosferom, tai molekulinė jų koncentracija yra $\frac{2}{22,4}$, arba 0,09.

Paimsime kokią nors reakciją $A + B \rightarrow C + D$ pavidalo ir pažymėsime raidėmis c_1 ir c_2, medžiagų A ir B viename litre, molių skaičių tam tikru reakcijos momentu. Tada šios reakcijos greitumas (G), išreikštas skaičium A ir B molių, kurie gali keistis per laiko vienetą (pav. per valandą), bus $c_1 \times c_2 \times k = G$. Žinoma, c_1 ir c_2 (todėl ir G) nuolat mažėja, nes medžiagos A ir B pamažu suvartojamos. Taigi, G reiškia tą kiekį, kuris būtų pasikeitęs tam tikru momentu, jei anuo momentu vyravusi koncentracija būtų likusi vienoda per visą laiko vienetą (per visą valandą). Raidė k pažymi charakteringą pastovų reakcijos dydį. Jei koncentracijos lygios vienetui, tai $c_1 = c_2 = 1$, ir todėl $k = G$. Tad, pastovus reakcijos dydis k reiškia per laiko vienetą pakitėjusių molekulų skaičių, esant kiekvienos reakcijoje dalyvaujančios medžiagos koncentracijai=1. Greit vykstančioms reakcijoms naudojamasi trumpesniu laiko vienetu negu valanda.

Praktikoje dydis k daugeliui procesų galima lengvai nustatyti, nes c_1, c_2 ir G dažnai lengvai išmatuojami. Bandymo rezultamas patikrinti imama toj pačioj temperatūroj įvairių koncentracijų tirpinys ir kiekvienam iš jų nustatomi kiekiai medžiagų, keičiančiųsi per tam tikrus laikotarpius. Tada mes, remdamiesi bandymo vaisiais, galime kiekvienu atveju išskaičiuoti greitumą (per valandą arba minutą pakitusį molių skaičių), kuris būtų gautas, esant pastoviems duotųjų medžiagų koncentracijų

vienetams. Dydžiai **k**, gauti bandymais su įvairiomis tų pačių medžiagų koncentracijomis, yra vienodi. Tačiau, įvairioms chemiškoms reakcijoms dydžiai **k** gali būti visai skirtingi.

Ir sudėtingesnėms reakcijoms galima taikyti tie patys principai. Pavyzdžiui, proceso $2A+3B+C \longrightarrow D+E$ (tai yra $A+A+B+B+B+C \longrightarrow D+E$) pavidalo reakcijos greitumą galim išreikšti $c_1 \times c_1 \times c_2 \times c_2 \times c_2 \times c_3 \times k = G$ arba $c^2_1 . c^3_2 . c_3 . k = G$.

Savaime aišku, kad kai vieno komponento koncentracija pasidaro lygi nuliui (pav., kai visa reakcijai duota medžiaga suvartota), tai ir G pasidarys lygus nuliui, t. y. reakcija nebevyksta.

Teoriško greitumo santykis, esant pastoviai koncentracijai, kuri buvo išreikšta pirmiau minėta formula, su tuo greičiu, kuris **pastebimas** koncentracijai mažėjant, yra gana sudėtingas. Jei reakcijai $A \longrightarrow B + C$ pavidalo pažymėjime c_1 reikš pirmykštę molekulinę medžiagos A koncentraciją, o raidė **x** tą dalį, kuri gali keistis per laiką t, tai reakcijos konstanta bus:

$$k = \log e \frac{c_1}{c_1 - x} : t.$$

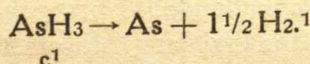
Kai reakcijoje dalyvauja dvi molekulų rūšys, tai formula pasidaro dar sudėtingesnė. Jei medžiagos ekvivalentiškai santykiuoja, tai molekulinės jų koncentracijos šiuo specijaliu atveju bus vienodos. Mes jas pažymime raide c_1 ir tada gausime reakcijos konstantą:

$$= \frac{x}{c_1 (c_1 - x)} : t.$$

Matematiškas šių santykių išskaičiavimas galima rasti kiekvienam fiziškosios chemijos vadovėly.

Molekulinės koncentracijos dėsnis taip išreiškiamas: kiekvienam chemijos procesui reakcijos greitis tam tikru momentu proporcingas molekulinei pirmo arba augštesnio laipsnio koncentracijai.

Antruoju pavyzdžiu viskas dar labiau paaiškės. Arseno vandenilis AsH_3 pašildytas iki 310°, skaidosi į **vandenilį ir arseną:**



$$AsH_3 \longrightarrow As + 1^1/_2 H_2.^1$$
$$c^1$$

Kiek galima pastebėti, ši reakcija praktiškai nėra apverčiama. Arsenas gauna kietas formas.

---

1) Paprastai šias lygtis turim šitaip rašyti: $2AsH_3 \longrightarrow 2As + 3H_2$. Bet pagal tokias lygtis reakcijos greitis būtų proporcingas c^2_1 ir tada simboliui **k** gautumėm nepastovius dydžius. Plačiau apie tai galima rasti fiziškosios chemijos vadovėliuose.

Arseno vandenilio dujos uždaromos vamzdyje, esančiame 310^0 pirtyje; manometras rodo spaudimo svyravimus. Reakcijos metu iš kiekvienos molekulos arseno vandenilio susidaro $1^1/_2$ molekulos vandenilio; dėl to spaudimas pamažu kyla. Taigi, spaudimo padidėjimas vienu mm. rodo parcijalinio vandenilio spaudimo padidėjimą trimis mm. ir parcijalinio arseno vandenilio spaudimo sumažėjimą dviem mm. Kadangi molekulinės koncentracijos proporcingos spaudimams, tai spaudimo atmainos taip pat gali būti matas koncentracijos atmainoms. Pastebėtieji bandymo daviniai (pirmos dvi eilės) ir iš jų išskaičiuoti dydžiai sustatyti šioje lentelėje:

Laikas valandomis	Spaudimas mm.	Molekulinės koncentracijos		k
		Bendra	AsH_3 suskaid.	
0	784.84	0.02159 (c_1)	—	—
3	875.50	0.02416	0.00514	0.0906
4	904.05	—	—	—
8	987.19	—	—	—

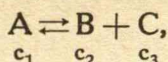
Mes pirmiausia turime nustatyti sąryšį tarp molekulinės arseno vandenilio koncentracijos ir pirmykščiame stovyje pastebėto spaudimo. Atsiminsime, kad, esant 22,4 atmosferos, arba $22,4 \times 760$ mm. ir 0^0, dujų koncentracija lygi 1 (169 pusl.). Pirmykštis spaudimas, esant 310^0, lygus 784, 84 mm, o 0^0 bus $\frac{784,84 \times 273}{(310+273)}$ arba 367,5 mm. Todėl molekulinė koncentracija yra $\frac{367,5}{22,4 \times 760}$, arba 0,02159 molio litre. Praslinkus trims valandoms, dalis vandenilio atskyla, ir spaudimas išauga iki 878,50 mm. Tas dydis, kaip ir pirmiau, perskaičiuojamas į 0^0, ir visa koncentracija dabar yra 0,02416 molio litrui. Koncentracijos padidėjimas lygus 0,00257. Šis dydis, kaip buvo pirmiau nurodyta, atitinka sumažėjimą $2 \times 0,00257$ arba 0,00514 molio litrui arseno vandenilio. Pritaikant pirma nurodytą formulą, randama ši akcijos greičio konstanta:

$$k = \log e \frac{c_1}{c_1 - x} : t = \log e \frac{0.02159}{0.01645} : 3 = 0.0906.$$

Ši išdava turi šiokią prasmę: jeigu pirmykštė arseno vandenilio koncentracija būtų palaikoma nuolatinio mažėjimo papildymu, tai per valandą susiskaidytų 0,0906 (arba 9,06%) pirmykščio medžiagos kiekio. Naudodamiesi simboliui **k** išskaičiuoti spaudimais, atitinkančiais 4 ir 8 valandas, praktikoje gau-

sime tą patį dydį. Kiti bandymai, kurie atliekami tokioj pat temperatūroj, bet su įvairiomis koncentracijomis, duotų tą patį rezultatą. Taigi, kai mes imame koncentracijos vienetą (1 molis litre), $c = 1$, tai iš lygčių $c_1 k = G$ išeina $k = G = 0{,}0906$. Panašūs matavimai gali būti atliekami ir su kitomis reakcijomis, ir kiekvienam procesui gauname pobūdingą skaičių, kurį trumpai vadiname **reakcijos greitumo konstanta.**

Chemiškosios pusiausvyros sąlyga. Dabar panagrinėsime betkokį apverčiamą procesą:



$$\underset{c_1}{A} \rightleftarrows \underset{c_2}{B} + \underset{c_3}{C},$$

kur c_1, c_2, c_3, pažymi molekulines koncentracijas, **pasidarius pusiausvyrai.** Tik ką išvesta matematiška formula koncentracijos įtakos reakcijos greitumui tinka visoms koncentracijoms, taigi ji tinka ir pusiausvyros stoviui. Abiejų priešingosios krypties reakcijų lygtys yra tokos:

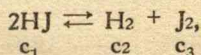
$$G_1 = c_1 k_1 \text{ ir } G_2 = c_2 c_3 k_2.$$

Pusiausvyroje abiejų reakcijų greitumas lygus, ir todėl rašome:

$$c_1 k_1 = c_2 c_3 k_2 \text{ arba } \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_2 . c_3}{c_1.}$$

Kadangi $\frac{k_1}{k_2}$ yra dviejų pastovių dydžių santykis, todėl ir jis yra pastovus $(= K)$. Šis pastovus dydis vadinamas apverčiamojo chemiško proceso **pusiausvyros konstanta.** Pav., jei ši konstanta yra lygi $\frac{1}{4}$, tai abiejų reakcijų greitumo konstantų santykis yra $k_1 : k_2 = 1 : 4$; čia spėjama, kad abu procesu vyksta nekliudomu (atskirtuose induose) esant pastoviam koncentracijos vienetui. Iš to išeina, kad pusiausvyroje esančios sistėmos koncentracijų žinojimas teikia davinius šiam santykiui išskaičiuoti. Kitaip sakant, mes galime pažinti reliatyvius abiejų reakcijų greitumus.

Pirmiau išdėstyta pritaikinsime duotiesiems jodo vandenilio daviniams 156 pusl.). Šiam atvejui mes turime lygtis:



$$\underset{c_1}{2HJ} \rightleftarrows \underset{c_2}{H_2} + \underset{c_3}{J_2},$$

kur $c_1 c_2 c_3$ reiškia molekulines pusiausvyroje esančios sistėmos koncentracijas. Jodo vandenilio susiskaidymo greitumas (G_1) yra $c_1^2 k_1$, o priešin-

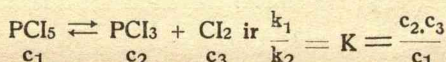
gos reakcijos greitumas (G_2) yra $c_2c_3k_2$. Kadangi dabar koncentracijos yra tokios, kad greitumai lygūs, tai turime:

$$c_1^2k_1 = c_2c_3k_2 \text{ arba } \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_2c_3}{c_1^2} = K.$$

Esant 445°, iš ekvivalentinių abiejų elementų kiekių, apie 0,8 (tiksliau 79%) yra HJ, o 0,2 mišinio $H_2 + J$ pavidalu. Taigi, iš 100 molekulų yra 80 HJ(c_1), 10 H_2(c_2) ir 10J_2 (c_3). Tuo būdu $K = 0{,}1^2 : 0{,}8^2 = \frac{1}{\ }$.

Vadinas, vandenilio ir jodo susijungimas, esant 445°, vyktų 64 kartus greičiau, negu jodo vandenilio susiskaidymas, jei kiekviena iš šių reakcijų galėtų vykti tik viena kryptimi be priešingos reakcijos ir vienodose sąlygose. Molekulinės kinetinės hipotezos atžvilgiu galime sakyti, kad molekulų H_2 ir J_2 susidūrimai vyksta daug dažniau, negu HJ molekulų susidūrimai.

Jodo vandenilio pavyzdys yra, palyginti, paprastas, nes reakcijos metu tūris nesikeičia (žiūrėk toliau). Bet, disocijuodami fosforo pentachloridą (139 pusl.), turime kreipti dėmesio ir į tūrius. Šiam atsitikimui lygtys yra šios:



$$\underset{c_1}{PCl_5} \rightleftarrows \underset{c_2}{PCl_3} + \underset{c_3}{Cl_2} \text{ ir } \frac{k_1}{k_2} = K = \frac{c_2.c_3}{c_1}$$

Jei paimsime grammolekulę PCl_3 ir pažymėsime raide x disocijuotąją dalį, o raide v dujų tūrį, tai $c_2 = c_3 = \frac{x}{v}$ ir $c_1 = \frac{1 - x}{v}$. Todėl, $K = \frac{x^2}{(l - x)v}$.

Pavyzdžiui, esant 250° (ir 760 mm.)x $= 0{,}8$ ir $1 - x = 0{,}2$. Todėl, $K = 0{,}8^2 : 0{,}2v = 3{,}2 : v$. Ieškodami dydžio v, atsiminkime, kad, esant 0° ir 760 mm., grammolekulė užima 22,4 litro tūrį. 250° temperatūroj ji užima tūrį $\frac{22{,}4.\ (250 + 273)}{273}$ litrų. Bet, dujoms susiskaidyti mišinys turi 0,8 molekulų daugiau, ir todėl tūris bus lygus $1{,}8 \times 22{,}4\ (250 + 273) : 273 = v = 77{,}2$ litro. Taigi $K = 3{,}2 : 77{,}2 = \frac{1}{25}$ arba, kitaip rašant $25k_1 = k_2$. Vadinas, fosforo trichlorido ir chloro sujungimas vyktų 25-syk greičiau negu fosforo pentachlorido skaidymas, jei kiekvienos šių trijų medžiagų koncentracija būtų lygi 1, ir jei kiekviena abiejų reakcijų galėtų vykti, nepareidama nuo kitos, viena kryptimi.

Tūrio atmainų įtaka chemiškajai pusiausvyrai. Pusiausvyros teoriją mes ypačiai taikysime ištirpintosioms medžiagoms, ir todėl reikia smulkiai ištirti tūrio atmainų (gaunamų praskiedimu arba sukoncentravimu) įtaka. Antrame, tik dabar nurodytame, mūsų pavyzdy tūrio padidėjimas turėjo, kaipo pasekmę, didesnį pentachlorido susiskaidymą į trichloridą ir chlorą, t. y. disocijacijos laipsnis padidėjo. Aplamai, tūrio atmaina turi

įtaką pusiausvyros stoviui, kai molekulų skaičiai abiejose lygčių pusėse nėra lygūs.

Matematiškai šiuos faktus galime taip išreikšti: kai tūrį sumažiname iki $\frac{1}{n}$ jo pirmykščio dydžio (n sveikas skaičius arba trupmena), tai koncentracija padidės n kartų. Šiuo atveju pusiausvyros lygtys bus tokios:

$$nc_2 \times nc_3 : nc_1 \neq K \text{ arba } nc_2c_3 : c_1 \neq K.$$

Kad šio išreiškimo dydis vėl pasidarytų lygus K, turi pasikeisti koncentracijos c_1, c_2 ir c_3. Kai n < 1, tai yra kai tūris padidėja, tai PCl_5 turi skaidytis į PCl_3 ir Cl_2, kol $c_2^1c_3^1 : c_1^1 = K$, kaip ir pirmiau. Kitais žodžiais tariant, didėjąs praskiedimas padidina disocijacijos laipsnį.

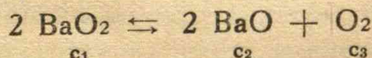
Jodo vandenilio pavyzdyje ir visais kitais atvejais, kur dalyvaujančių tiesioginėje ir priešingoje reakcijoje molekulų skaičius vienodas, tūrio pasikeitimas pusiausvyros stoviui įtakos neturi. Tūrio sumažėjimas n kartų (n sveikas skaičius arba trupmena) padidina kiekvienos sudedamosios dalies koncentraciją n kartų. Tuo atveju dydžiai bus nc_1, nc_2 ir nc_3 ir

$$K = \frac{n^2c_2c_3}{n^2c_1^2} = \frac{c_2c_3}{c_1^2}.$$

Heterogeniškoji pusiausvyra. Jei mišinys nėra homogeniškas, tai reikia atskirai svarstyti. Dažnai atsitinka, kad chemiškoji reakcija vyksta tirpiny, kuris yra prisotintas kietos medžiagos arba dujų; tada, duotojoj temperatūroj, ištirpintos medžiagos koncentracija turi būti pastovi, kol tarp tirpinio ir neištirpusiosios dalies arba dujų tebėra fiziška pusiausvyra. Šiaip dažnai atsitinka tada, kada duotojoje sistėmoje dalyvauja blogai tirpstančios (vadinamosios „netirpstančios") medžiagos (palygink 90 pusl.).

Panašūs samprotavimai gali būti taikomi ir nelabai lakioms kietosioms medžiagoms. Kietosios medžiagos garų koncentracija (matuota garų spaudimu) pastovioj temperatūroj nesikeičia, ir reakcija su viršuje (ant kietosios medžiagos) esančiomis dujomis vyksta ypač su garais.

Abiem šiais atvejais, aktingųjų blogai tirpstančios arba nelabai lakios medžiagos dalių koncentracijos nesikeičia. Pavyzdžiui, reakcijoje:



$$\underset{c_1}{2\,BaO_2} \rightleftarrows \underset{c_2}{2\,BaO} + \underset{c_3}{O_2}$$

$BaO_2(c_1)$ ir $BaO(c_2)$ garų koncentracijos yra pastovios, o keičiasi tik deguonies (c_3) koncentracija. Taigi gauname:

$$\frac{c_2c_3}{c_1} = K \text{ arba } c_3 = \frac{c_1}{c_2} K,$$

ir kadangi c_1,c_2 ir K pastovūs, tai ir c_3 turi būti pastovus. Bet pagal Avogadro hipotezą dujų spaudimas proporcingas molekulinei koncentracijai. Todėl, šioje reakcijoje deguonies spaudimas **(disocijacijos spaudimas)** turi būti pastovus, nepareidamas nuo disocijacijos laipsnio; tyrimai šią išvadą patvirtino. Kai bario dijoksidas skaidosi apibrėžtoje temperatūroje, tai deguonies spaudimas auga iki tam tikro dydžio ir paskui nebesikeičia. Tolimesnis deguonies spaudimas verčia jį jungtis su bario oksidu, kol pastarasis bus visai suvartotas; jei spaudimas žemesnis, tai bario dijoksidas visai susiskaido. Tuo aiškinamas deguonies pagaminimas Brino metodu (30 pusl.). Šiuo atveju išrenkama tokia temperatūra, kurioj disocijacijos spaudimas maždaug lygus parcijaliniam oro deguonies spaudimui ($^1/_5$ atmosferos). Visi hidratai, kaip matėme (70—73 pusl.), daro taip pat, ir teikia gausius patvirtinimus šiam dėsniui.

Tas pačias išvadas prieiname pritaikindami šioms sistėmoms fazių taisyklę (70 pusl.).

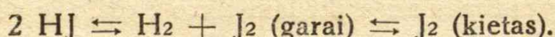
Chemiškosios pusiausvyros pastūmėjimas koncentracijos pasikeitimais. Chemikui itin svarbu pažinti santykiai, kuriais pusiausvyra gali būti pastūmėta, ir kad viena tų dviejų priešingų reakcijų maždaug iki galo vyktų.

Mes jau žinome (pusl.), kad apverčiamoji reakcija gali būti beveik visiškai varoma viena arba kita kryptimi, kai vieno reakcijos komponento imamas perteklius. Tačiau, šis pusiausvyros pastūmėjimo metodas tik tada turi reikšmę, kai tos ar kitos sudedamosios dalies imamas didelis perteklius ir didelė molekulinė koncentracija; **priešingoji reakcija tuo būdu yra nekliudoma.** Daug geriau šios rūšies reakcijos pagreitinamos tuo, kad **vienas komponentas pašalinamas iš sistėmos.** Pav., jei, jodo vandenilį skaidant, tam tikra priemone pašalinsime susidariusį laisvąjį jodą, junginys iš naujo nesusidarys, ir tuo būdu disocijacija ($2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$) vyks iki galo.

Tai galima įvykdyti šiuo būdu[1]): paimsime vandenilio ir

[1] Kito pavyzdžio žiūrėk toliau apie amonijaką.

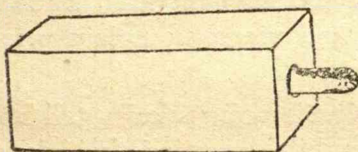
jodo pripildytą uždarytą vamzdį, įdėsime jį į krosnį ir šildysime iki 445° (73-me pieš. nurodytas); nusistojus pusiausvyrai, ištrauksime vieną vamzdžio galą iš krosnies. Atšaldant šį galą, didžiausioji laisvo jodo dalis (21%) greit pereina į kietą stovį, o vandenilis lieka dujų pavidalu. Tik atšaldymo jodo garų pėdsakai su vandeniliu dabar galės reaguoti ir vėl pagaminti jodo vandenilį. Tuo tarpu jodo vandenilis tebesiskaidys, ir, tokiu būdu, laisvasis jodas, galiausiai, susikoncentruos viename vamzdžio gale, o vandenilis užims visą likusį vamzdžio tūrį. Tad, paprastu bandymo sutvarkymu pavyksta procesas viena kryptimi varyti.



$$2\ HJ \rightleftarrows H_2 + J_2\ (\text{garai}) \rightleftarrows J_2\ (\text{kietas}).$$

Bet jei šį bandymą kitaip sutvarkysime, būtent: į vamzdį įdėsime murmulo miltelių pripildytą ir uždarytą rutulėlį, tai galėsime pasiekti priešingą efektą. Kai tik pusiausvyra vamzdyje nusistos, murmulo pripildytas vamzdelis sudaužomas ir tokiu būdu visas jodo vandenilis[1]) pašalinamas, o vandenilis ir jodas lieka dujų pavidalu. Šie pastarieji vėl pagamina 79% HJ, kuris iš naujo murmulo absorbuojamas, ir tas procesas kartojasi, kol viskas virsta HJ.

Praktiškai kurią nors medžiagą gamindamas, chemikas turi parinkti tokias reakcijas, kurios priešinga kryptimi beveik visai nevyksta, arba turi rūpintis, kad priešingoji reakcija būtų, kiek galima, sutrukdyta. Gaminant chemiškuosius preparatus, niekados nereikia šių samprotavimų užmiršti. Paprastai stengiamasi apverčiamąjį procesą viena kryptimi varyti iki galo; tuo pašalinamas iš pusiausvyros vienas iš produktų, kaipo nuosėdos arba dujos. Šiemdviem atvejam geri pavyzdžiai yra sieros rūgšties veikimas valgomosios druskos (116 pusl.); šios reakcijos čia smulkiau nenagrinėsime.

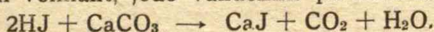


73 pieš.

Pusiausvyros pastūmėjimas temperatūros pasikeitimu: Van't Hoff'o ir Le Chatelier'o dėsniai. Temperatūros kitėjimai turi įtaką sistėmos pusiausvyros stoviui ir pusiausvyros pasi-

---

[1]) Murmului veikiant, jodo vandenilis pašalinamas šiuo būdu:



$$2HJ + CaCO_3 \longrightarrow CaJ + CO_2 + H_2O.$$

Kalcio jodidas yra kieta medžiaga, o abejos dujos, anglio dijoksidas ir vandens garai nereaguoja nei į vandenilį, nei į jodą ir todėl nekliudo naujiems HJ kiekiams pasigaminti.

stūmėjimo kryptis pareina nuo to,kuris abiejų procesų absorbuoja ar skiria šilimą. Pusiausvyros sistėmoje **temperatūros pakilimas, padeda tai iš dviejų duotųjų priešingų reakcijų, kuri vykdama absorbuoja šilimą, kliudo šilimą išskiriančiai reakcijai, ir atvirkščiai.** Šis dėsnis yra žinomas, kaipo **Van't Hoff'o dėsnis apie judrią (judamą) pusiausvyrą.** Pavyzdžiui, fosforo pentachlorido disocijacijai (139 pusl.) vyksta endotermiškai ir todėl, temperatūrai kylant, ji didėja. Gi vandens garų veikimas geležies (56 pusl.) vyksta ekzotermiškai, ir todėl juo augštesnė temperatūra, juo labiau pasireiškia priešingoji reakcija. Iš to mes galime suprasti ir endotermiškų, augštoje temperatūroje lengvai susiskaidančių medžiagų pasigaminimą. Pavyzdžiui, ozonas susidaro, esant elektros išlydžiui ore, o cijanas pasigamina augštos temperatūros krosnyje (palygink atitinkamus skyrius). Šis principas gali būti taikomas ir fiziškosioms pusiausvyroms. Jei imamas prisotintas druskos tirpinys ir pakeliama temperatūra, tai iškrinta druska, jei junginys, tirpdamas vandeny, išskiria šilimą; bet, jei šis tirpimo procesas susijęs su šilimos absorbavimu, tai, temperatūrai kylant, prisotintasis tirpinys turi daugiau ištirpintos druskos (didėjąs tirpumas). Pavyzdžiui, bevandenis natrio sulfatas tirpsta, išskirdamas šilimą (100 pusl.), ir, kylant temperatūrai, jo tirpumas mažėja, o tirpstant vandeniniam natrio sulfatui, pastebimas kaip tik priešingas reiškinys. Lygiai kaip ir skysčio išgarinimas vyksta su šilimos absorbavimu, ir todėl, kylant temperatūrai, garų koncentarcija didėja.

Pirmiau apsvarstytas dėsnis L e C h a t e l i e r'o taip apibūdintas: **jei pusiausvyroje esanti sistėma veikiama kurios nors jėgos, kurios dėka pusiausvyra pasistūmi** (pavyzdžiui, keičiant temperatūrą, spaudimą ar koncentraciją), **tai pasistūmėjimas vyksta ta kryptimi, kuria sustabdomas duotosios jėgos veikimas.** Pavyzdžiui, spaudimas tirpina ledą, nes iš to susidaręs vanduo užima mažiau tūrio; taigi, vykstąs pasikeitimas sumažina spaudimą.

Pratimai.

1. Kokia yra molekulinė oro deguonies koncentracija (29 pusl.), oro azoto, vandens garų ant vandens 10^0 ir 20^0 (67 pusl.), tirpinio, turinčio molekulinį svorį natrio chlorido 10 (dešimty) litrų ir tirpinio, turinčio 65 gr. jodo vandenilio 250 $cm.^3$

2. Kokie yra parcijaliniai spaudimai trijų komponentų fos-

foro pentachlorido garų, esant 250° ir 760 mm. (139 pusl.)? Kokios yra jų molekulinės koncentracijos?

3. Eidami 173 pusl. pavyzdžiu išaiškinkite disocijaciją KJ_3 (155 pusl.), jodo garų (155 pusl.) ir jodo vandenilio (156 pusl.) ir pasigaminimą geležies tritijocijanato (168 pusl.). Kokią įtaką turi kiekvienu šių atveju tūrio padidėjimas, kitoms sąlygoms esant pastovioms?

4. Naudodamiesi 175 pusl. pavyzdžiu, išaiškinkite merkurio oksido disocijaciją, skaitant, kad šis junginys nėra lakus? Tuo pačiu pavyzdžiu išaiškinkite geležies ir garų savitarpio veikimą (57 pusl.. Kodėl magnetinis geležies oksidas gali būti atgaivintas vandenilio srovėje (69 pusl.) ir kodėl geležis visiškai oksiduojasi vandens garų srovėje (57 pusl.)?

5. Kodėl yra visiškas pasigaminimas šių medžiagų susijungimu: sidabro chlorido (6 pusl.), chloro vandenilio ir vandens elementų?

6. Kokia išvada reikia padaryti iš fakto, kad, kylant temperatūrai, kalio nitrato, natrio chlorido ir Glauberio druskos tirpumas (98 pusl.) didėja, ir iš fakto, kad trietilamino tirpumas, kylant temperatūrai, mažėja?

7. Ar švino nitrato (98 pusl.) tirpimo šilima yra teigiama, ar neigiama?

8. Išskaičiuokite K, 4 ir 8 valandoms praėjus (170 pusl.).

XV skyrius.

Halogenų oksidai ir deguonies rūgštys.

Iš visų halogenų deguonies junginių didžiausią praktišką reikšmę turi chloro kalkės [CaCl(OCl)], kalio chloratas ($KClO_3$) ir kalio perchloratas ($KClO_4$). Todėl pirmiausia atkreipsime akis į šių medžiagų pagaminimo metodus ir į jų tarpusavio santykius. Čia mes susidursime su visa eile sudėtingų naujų procesų.

Chloro junginiai, turį deguonį. Čia priklauso medžiagos, turinčios šiuos pavadinimus ir sudėtis:

$HClO$ hipochloritinė rūgštis	Cl_2O hipochloritinės rūgšties anhidridas
($HClO_2$) chloritinė rūgštis	. . . . ,
. . . .	ClO_2 chloro dijoksidas
$HClO_3$ chlorato rūgštis	. . . .
$HClO_4$ perchlorato rūgštis	Cl_2O_7 perchlorato rūgšties anhidridas.

Metalų junginiai su neigiamomis šių rūgščių liekanomis yra žinomi. Prie tų junginių priklauso trys šio skyriaus pradžioje minėtos medžiagos. Pati chloritinė rūgštis nėra žinoma, bet buvo pagaminta kalio chloritas, arba chloritinės rūgšties kalio druska ($KClO_2$), ir keli kiti dariniai.

Abu anhidridai Cl_2O ir Cl_2O_7 (34 pusl.) jungiasi su vandenim, gamindami toj pačioj lentelės eilėj nurodytas rūgštis. Tačiau chloro dijoksidas neturi tokio paprasto santykio su jokia rūgštimi.

Visi tie junginiai skiriasi nuo daugumo kitų ikišiol mūsų nagrinėtų junginių tuo, kad jie negali būti pagaminami betarpišku elementų susijungimu.

Rūgščių ir druskų nomenklatūra[1]**.** Kai yra žinomi įvairūs vieno elemento junginiai, panašūs savo sudėtimi, kaip chloro rūgštys, tai jiems vartojamas sistėmingas pažymėjimas. Kaipo pagrindą imame rūgštį su vidutinišku deguonies kiekiu, anksčiau minėtam pavyzdy chlorato rūgštį ($HClO_3$). Rūgštis, turinti mažiau deguonies, pažymima galūne **itinė**, kai ji dar mažiau turi deguonies, tai prie atitinkamo žodžio dedamas priešdėlis **hipo**. Kai junginys turi daugiau deguonies negu pagrindinis junginys, tai jam žymėti, prie imamojo junginio pavadinimo dedame priešdėlį **per**. Kai rūgščių liekanos (50 pusl.) sujungtos su metalais, tai druskas pažymime pagal atitinkamas rūgštis. Taip antai, $KClO_3$ yra chlorato rūgšties kalio druska (kalio chloratas). Šių druskų pavadinimai skiriasi galūnėmis, atitinkančiomis rūgščių pavadinimus.

$KClO$ kalio hipochloritas	$KClO_3$ kalio chloratas
$KClO_2$ kalio chloritas	$KClO_4$ kalio perchloratas.

Taigi, druskų galūnė **itas** atitinka rūgščių galūnę **itinė**, o galūnė **atas** atitinka pagrindinį junginį. Sieros rūgšties druskos vadinamos sulfatais, o sulfitinės rūgšties druskos — sulfitais.

Bedeguoniai junginiai turi galūnę **idas**. Taip antai KCl vadinamas kalio chloridu, FeS — geležies sulfidu.

Druskos ir dvigubas pasikeitimas. Mes tik dabar vartojame žodį **druska**. Bendra prasme, šis pavadinimas pažymi grupę medžiagų, kurioms priklauso paprastoji (valgomoji) druska arba natrio chloridas ($NaCl$), kalio nitratas (KNO_3), natrio sulfatas (Na_2SO_4), sidabro chloridas ($AgCl$), kalio chloratas ir t.t. Daugumas vartojamų elementarinėj chemijoj medžiagų, priklauso prie šios grupės.

Druskų pavadinimą šios medžiagos gavo dėl to, kad kaikuriais svarbiais chemiškais atžvilgiais jos analogiškos valgomajai druskai. Pavyzdžiui, natrio chloridui veikiant rūgštis, kaip antai sieros rūgštį (115 pusl.) ar fosforo rūgštį (116 pusl.), atsipalaiduoja chloro vandenilis. Tokios rūšies procesai pasireiškia radikalų pasikeitimu, ir jie visi yra apverčiami. Tokios rūšies procesas yra reakcija tarp natrio chlorido ir sidabro nitrato vandeniniam tirpiny (6 pusl.). Čia vietoje druskos ir rūgšties reaguoja dvi druskos, ir vietoj dujų gauname nuosėdas. Bet, radikalų pasikeitimas yra visiškai toks pat.

---

[1]) Žiūrėk priedo „Tarptautinė cheminių junginių nomenklatūra".

Apskritai, **druskos** šiuo atžvilgiu elgiasi, kaip paprastoji druska. Jos reaguoja su rūgštimis arba kitomis druskomis, ypač tirpiny, taip kad **vyksta radikalų pasikeitimas.** Pirmu atveju gaunama rūgštis ir druska, antru — dvi druskos. **Visi šie procesai yra apverčiami.** Taigi, rūgštys skiriasi nuo druskų tik tuo, kad jų rūgšties liekana sujungta su vandeniliu. Tenka dar pabrėžti, kad **šarmai** (72 pusl.), kaip antai kalio hidroksidas, (KOH), apverčiamai reaguoja su druskomis ir rūgštimis, ir tokiu pačiu būdu vyksta radikalų pasikeitimas.

Visos druskos pažymimos pagal jų liekanas. Druskų, rūgščių ir šarmų reakcijos daugiausia yra apverčiamos, ir paprastai reakcija vyksta iki galo tik tada, kai iškrinta nuosėdos arba susidaro laki medžiaga (175 pusl.). Jei nė viena reakcijoje dalyvaujančių medžiagų neištirpinama, tai dėl proceso apverčiamybės gaunamas tik mišinys. Preparatiniams tikslams tinka tik tie dvigubo pasikeitimo procesai, kuriais susidaro daugiau ar mažiau neištirpinamų arba lakių medžiagų. Tam yra pavyzdys: natrio chlorido veikimas sidabro nitrato. Sidabro chloridas beveik visai neištirpinamas, o susidaręs šioj reakcijoj natrio nitratas pasilieka ištirpintas. Nufiltravę gauname sidabro chloridą miltelių pavidalu, o filtratą išgarinę — tirpstančią medžiagą. Taigi, tokios rūšies reakcija galima naudotis **tirpstančiai ir netirpstančiai medžiagai** gauti. Jei reikia gauti **tirpstančią medžiagą,** tai mes turime parinkti reakciją tarp dviejų medžiagų, kurios turi vieną tų dviejų reikalingų radikalų; kiti abu radikalai turi būti tokios sudėties, kad, jiems susijungus, susidarytų netirpstanti medžiaga. Su tokios rūšies pavyzdžiais toliau dažnai susidursime.

Hipochloritai. Kadangi nė viena mūsų lentelėje nurodytų rūgščių negali būti betarpiškai iš elementų pagaminama, tai turi būti pirmiau gaunama atitinkamų druskų. Todėl, visais šiais atvejais turime pirmiau nagrinėti druskas.

Chloras su vandeniu sudaro chloro vandenilį ir hipochloritinę rūgštį (lygtys (1), kiek toliau). Čia tuojau prasideda priešingas procesas, ir todėl reakcija greit sustoja. Bet, jei į chloro tirpinį įdėsime kokios nors medžiagos, reaguojančios į susidarančius produktus, arba į tokios medžiagos tirpinį įleisime chloro dujų, tai pusiausvyra tuojau pasikeis. Šiam atvejui tinka kalio hidroksidas. Jis tirpiny beveik visiškai reaguoja į abu

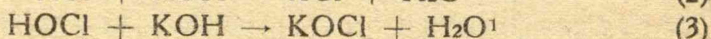
šios reakcijos produktus, gamindamas kalio chloridą (2) ir kalio hipochloritą (3) pagal šias lygtis (2) ir (3):



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl \qquad (1)$$

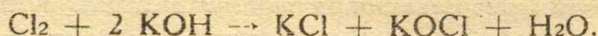


$$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O \qquad (2)$$



$$HOCl + KOH \rightarrow KOCl + H_2O^1 \qquad (3)$$

Sudėję šias tris dalines lygtis, gausime galutinas lygtis, kuriose vandens yra tik dalis, o rūgščių visai nėra, nes, joms susidarius, tuoj suvartojamos:



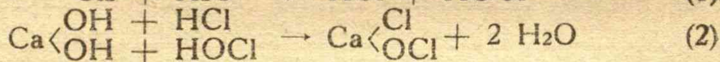
$$Cl_2 + 2\,KOH \rightarrow KCl + KOCl + H_2O.$$

Po šios reakcijos negauname gryno hipochlorito, bet kai kuriems tikslams chlorido buvimas tirpiny nėra kenksmingas.

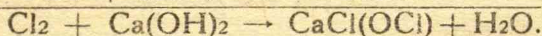
Visai tokia pačia reakcija dideli kiekiai gaminami chloro kalkių, CaCl(OCl). Bet šių rūgščių molekulos neitracizacijai pakanka vienos molekulos kalcio hidroksido $Ca(OH)_2$ (gesintos kalkės). Hidroksidas gali būti taikomas sausas, ar mišiny su tam tikru vandens kiekiu tešlos pavidalu. Atskiri procesai ir galutinos lygtys yra štai kokios:



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl \qquad (1)$$



$$Ca\langle{}^{OH\,+\,HCl}_{OH\,+\,HOCl} \rightarrow Ca\langle{}^{Cl}_{OCl} + 2\,H_2O \qquad (2)$$



$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl(OCl) + H_2O.$$

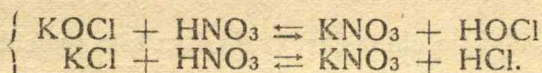
Chloro kalkės (žiūrėk kalcio) yra kalcio druska, turinti dvi skirtingas rūgšties liekanas. Bet ši aplinkybė nekliudo jo praktiškai pritaikyti. Kaip toliau matysime, gryni hipochloritai iš chloridų galima gaminti ir elektrolizo būdu.

Pašildyti hipochloritai virsta chloratais (žiūrėk toliau). Jie taip pat gali išskirti deguonį: $2CaCl(OCl) \rightarrow 2CaCl_2 + O_2$. Šis skaidymasis, kuris šaltuose tirpiniuose arba sausam stovy vyksta lėtai, gali būti katalizatoriais pagreitinamas. Įdedant į chloro kalkių tirpinį truputį kobalto hidroksido (žiūrėk ten), deguonis staiga išsiskiria. Hipochloritai gaminami dėlto, kad iš jų lengvai gaunama hipochloritinė rūgštis, kuri vartojama baltinti. Pati rūgštis išsilaiko tik labai praskiestuose tirpiniuose, kurie transportui netinka.

---

[1] Rūgšties reakcija su šarmu, kada pasigamina druska ir vanduo, vadinasi neitralizacija.

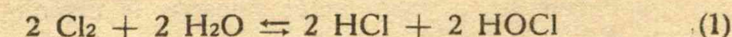
Hipochloritinės rūgšties gaminimas: Hipochloritinės rūgšties anhidridas. 1. Paprastai ši rūgštis gaunama dvigubu skilimu su kokia nors kita rūgštimi (180 pusl.). Su azoto rūgštimi (stipri rūgštis) vyksta tuo pačiu metu šios reakcijos:



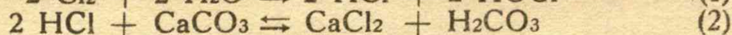
$$\begin{cases} KOCl + HNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + HOCl \\ KCl + HNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + HCl. \end{cases}$$

Bet hipochloritinė rūgštis yra silpna, o druskos rūgštis — stipri, ir todėl priešingoji reakcija stipriai pasireiškia tik antrąsias lygtis atitinkančiame procese. Todėl, jei į praskiestą tirpinį įpilama tik tiek azoto rūgšties, kiek yra reikalinga hipochloritinei rūgščiai atpalaiduoti, tai tikslas yra pasiektas. Azoto rūgštis kalio chloridą vos teveikia. Skystį atsargiai pašildžius, persidestiliuos praskiestas hipochloritinės rūgšties tirpinys. Šis bandymas dar geriau pavyks, jei vietoj stiprios rūgšties, kaip antai, azoto rūgšties, imsime silpną rūgštį. Šiam tikslui tinka boro rūgštis (žiūrėk ten).

2. Hipochloritinės rūgšties silpnumu galima pasinaudoti ir kitam reikalui. Jei į chloro vandenį įdėsime miltelių pavidalo kalcio karbonato ($CaCO_3$) arba leisime chlorą į vandenį, kur yra suspenduotas kalcio karbonatas, tai kalcio karbonatas bus pastebimai skaidomas tik chloro vandenilio. Susidaro kalcio chloridas ir anglio rūgštis [lygtys (2) toliau]. Anglio rūgštis tuojau susiskaido į vandenį ir anglio dijoksido dujas [lygtys (3)]. Sustatant lygtis (palygink 151 pusl.) šiuo atveju negalima paprastai sudėti trijų dalinių lygčių. Reikia turėti galvoje, kad tarpinės medžiagos, **kurios faktinai nėra tikri produktai,** aritmetiškai susitrauktų. Šiuo atveju tai galima tik tada, jei lygtys (1) 182 pusl. bus išdaugintos iš 2.



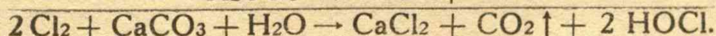
$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + 2\,HOCl \qquad (1)$$



$$2\,HCl + CaCO_3 \rightleftarrows CaCl_2 + H_2CO_3 \qquad (2)$$



$$H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2 \qquad (3)$$



$$2\,Cl_2 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + 2\,HOCl.$$

Taigi, gauname kalcio chlorido ir hipochloritinės rūgšties tirpinį ir destiliacijos būdu, kaip ir pirmuoju metodu, galime gauti praskiestą šios rūgšties tirpinį.

3. Hipochloritinės rūgšties anhidridas (Cl_2O) gali būti gaunamas, leidžiant chloro dujas ant gyvsidabrio oksido. Šiam tikslui tinka tik-ką iškritęs gyvsidabrio oksidas (žiūrėk ten),

kurį pirmiau reikia pašildyti, kad grūdeliai pasidarytų storesni ir reakcija nevyktų taip sparčiai. Kiekviena sudedamoji gyvsidabrio oksido dalis jungiasi su chloru pagal šias lygtis:



$$HgO + 2\ Cl_2 \rightarrow HgCl_2 + Cl_2O.$$

Susidaręs gyvsidabrio chloridas jungiasi su kita gyvsidabrio oksido molekula ir pagamina junginį $HgO.HgCl_2$, kuris lieka kietas. Chloro monooksidas yra geltonai raudonos dujos, kurios verda $+5^0$ temperatūroj ir galima suskystinti. Dujų stovy ir skystas chloro monooksidas sprogdamas lengvai skaidosi į savo sudedamąsias dalis; tam tikslui dujų stovy reikia jis pašildyti, o skystam — pakanka jį paliesti popieriu arba dulkėmis. Šios dujos labai gerai tirpsta vandeny (200 : 21, pagal tūrį). Iš to gaunamas geltonas hipochloritinės rūgšties tirpinys



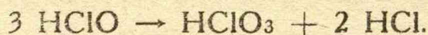
$$Cl_2O + H_2O \rightleftarrows 2\ HOCl,$$

turįs stiprų chloro monooksido kvapą. Šis procesas yra apverčiamasis, nes pašildžius išsiskiria nedidelis šių dujų kiekis.

Hipochloritinės rūgšties savybės. 1. Hipochloritinė rūgštis gali būti gaminama tik tirpiny, o išsilaiko tik praskiestam tirpiny, nes ji lengvai susiskaido trimis skirtingais būdais; viena šių reakcijų jau buvo minėta (žiūrėk 3 ir 4).

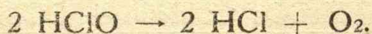
2. Kaipo rūgštis, ji su stipriais šarmais gamina druskas, hipochloritus, pavyzdžiui $KOH + HOCl \rightarrow H_2O + KOCl$.

3. Kai rūgštis sukoncentruojama, didelė jos dalis virsta chloro rūgštimi ir chloro vandeniliu. Šis procesas vyksta ir tamsoje.



$$3\ HClO \rightarrow HClO_3 + 2\ HCl.$$

4. Pašildžius, o ypač saulės šviesoje, iš tirpinio greit išsiskiria deguonis:



$$2\ HClO \rightarrow 2\ HCl + O_2.$$

Šis skaidymasis vyksta grynai vandeniniam tirpiny, ir kitoms medžiagoms esant. Todėl, jei chloro vanduo, turįs mažą hipochloritinės rūgšties kiekį, paliekamas saulės šviesoje, tai iš jo viens po kito greit išsiskiria deguonies burbulai. Kadangi, esant šitam skaidymuisi, viena apverčiamoj reakcijoj $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$ dalyvaujančių medžiagų iš sistėmos pašalinama, tai chloro reakcija su vandeniu vyksta iki galo. Ga-

liausiai, vandeny lieka ištirpinta tik chloro vandenilio rūgštis. Jei tarpinius laipsnius paliksime nuošaliai, tai **atrodys, kad** ši **reakcija yra paprastas vandens suskaidymas chloru:**



$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,HCl + O_2.$$

5. Kadangi hipochloritinė rūgštis lengvai išskiria deguonį, todėl ji yra stipri oksidacijos priemonė.

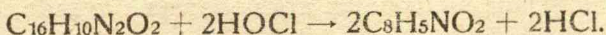
Hipochloritinė rūgštis, kaipo oksidacijos priemonė: baltinimas. Jodas ir bromas oksiduojami hipochloritine rūgštimi; jodo oksidacija vyksta greičiausiai:



$$2\,HOCl + J_2 \rightarrow 2\,HOJ + Cl_2.$$

Hipojoditinė rūgštis tuojau oksiduojasi toliau į HJO_3. Jodas mažiau giminingas su v a n d e n i l i u negu chloras (157 p.), bet su d e g u o n i m i jodas elgiasi kaip tik priešingai; jodas išstumia chlorą iš jo deguonies junginių.

Dėl savo oksiduojančio veikimo hipochloritinė rūgštis vartojama **baltinti.** Hipochloritine rūgštimi taip pat naudojamasi baltinti augalams,spalvotiems organiškiems anglio junginiams bei dirbtiniams dažams, kurių gamyba dabar sudaro milžinišką pramonę. Žymus sudėtingųjų organiškų anglio junginių daugumas yra be spalvos. Net visai nežymus chemiškas veikimas, veikiąs tik kelius sudėtingos molekulos atomus, paverčia organiškus dažus bespalviais arba visai silpnai spalvota medžiaga. Tamsiai mėlyni indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) dažai yra augalų kilmės dažų pavyzdys, kurie gali būti ir dirbtiniu būdu pagaminti. Hipochloritinė rūgštis jį oksiduoja į izatiną, silpnai geltonos spalvos medžiagą:



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2HOCl \rightarrow 2C_8H_5NO_2 + 2HCl.$$

Visai panašiu būdu hipochloritinė rūgštis pakeičia ir kitų dažytų medžiagų sudėtį; bet dėl to, kad nevisados tiksliai žinome šių medžiagų formulas, tai ne kiekvienu atveju galėsime išreikšti chemiškomis lygtimis. Pavyzdžiui, procesas, kuriuo chlorofilas, tai yra žali augalų dažai, nustoja spalvos, yra panašus į tik-ką aprašytą, bet priklausančių medžiagų formulos nėra žinomos.

Chloro vandenyje yra hipochloritinės rūgšties, ir dėl to šis tirpinys yra stiprus baltintojas. Baltinimo procesui hipochloritinė rūgštis suvartojama, ir todėl iš chloro ir vandens nuo-

lat gaminami nauji rūgšties kiekiai, kol susivartos visas chloras.

Paprastai **baltinimo procesas** atliekamas tuo būdu, kad atpalaiduoja hipochloritinės rūgšties dalį iš chloro kalkių, veikiant jį nedideliam sieros rūgšties ar acto rūgšties kiekiui.

Baltinant, pridėtoji rūgštis vis iš naujo regeneruojama susidarančioje HCl ir atpalaiduoja naujus HClO kiekius.

Verpalų arba audeklų pirmiau išvalomi nešvarumai (riebalai arba aliejus), virinant muilo tirpiny. Paskui juos įmerkia į chloro kalkių tirpinį ir galiausiai į atskiestą sieros rūgštį. Abu tirpiniai turi būti visai silpni, kad nesugadintų pačios medžiagos. Abu pastaruoju procesu reikia pakartoti, jei po pirmojo proceso neišnyks rausvoji arba gelsvoji medžiagos spalva.

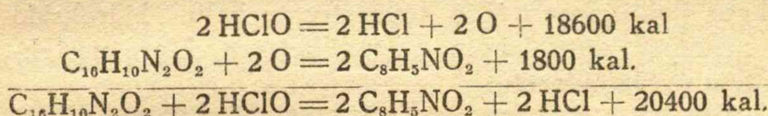
Hipochloritine rūgštimi galima naudotis linams ir medvilnei baltinti, nes jų plaušai — išskyrus nedidelius dažų kiekius — susideda tik iš anglio, vandenilio ir deguonies junginių.

Jei pasinaudojama neperstipriu tirpiniu, arba jei jos veikimas trunka neperilgiausiai, šiuos junginius hipochloritinė rūgštis veikia labai lėtai. Chemiškas veikimas šiuo atveju įrodomas tuo faktu, kad išbaltinus neišplautos medžiagos lengvai plyšta. Antra vertus, vilnos, šilkas ir plunksnos susideda iš junginių, kuriuose, be minėtųjų elementų, yra dar ir azoto. Šios medžiagos į hipochloritinę rūgštį reaguoja taip pat lengvai, kaip ir maži dažančiųjų medžiagų kiekiai. Kadangi šiuo atveju pati medžiaga hipochloritinės rūgšties veikiama, tai tos rūšies medžiagoms baltinti vartojamos kitos priemonės.

Šaltas atskiestas hipochloritinės rūgšties tirpinys gali išsilaikyti tamsoje beveik neribotai ilgai, savo deguonies savaime neatiduodamas. Deguonis atiduodamas tik tada, kai rūgštis yra kontakte su tokia medžiaga, kuri gali susijungti su deguonimi.

Hipochloritinės rūgšties termochemija. Mes jau matėme (12 pusl.), kad savaime, be energijos iš šalies, vykstą procesai virsta kitu energijos pavidalu; todėl medžiaga arba medžiagų sistėma prieš virsdama turi daugiau chemiškos energijos, negu išvirtusi. Todėl dvi skyrium vykstančių reakcijų energijos išsiskyrimu galima taip sutvarkyti, kad vieno proceso reakcijos produktai būtų suvartojami kitam procesui. Šiuo atveju pirmasis procesas yra lyg ir pagalbinė reakcija, o pagalbinės reakcijos energijos išskyrimas eina svarbiausios reakcijos naudai.

Energijos skirtumas tarp hipochloritinės rūgšties ir chloro monooksido—viena, ir jų susiskaidymo produktų, chloro vandenilio ir laisvojo deguonies arba chloro ir deguonies — antra, yra labai žymus. Todėl, šių medžiagų susiskaidymai kartais turi sprogimo pobūdį. Bet dar didesnę svarbą turi tas faktas, kad hipochloritinė rūgštis ir chloro monooksidas dėl tos pačios priežasties yra stipresnė oksidacijos priemonė, negu laisvasis deguonis. Kaip žinome, pagal šilimos efektą galima apytikriai spręsti apie reakcijos energiją. Hipochloritinei rūgščiai susiskaidant, atsipalaiduojanti energija reikia pridėti prie energijos, susidarančios iš oksidacijos su laisvu deguonimi, ir energijų suma yra apytikris matas hipochlorito deguonies oksidacijos jėgai. Todėl tokios medžiagos, kurios laisvo deguonies nepaveikiamos, hipochloritinės rūgšties gali būti lengvai oksiduojamos. Tuo pavyzdžiu aiškinamas oksidavimas hipochloritine rūgštimi daugelio anglio junginių, pav., dažytų, kurių atmosferos oras neveikia. Šilima, kuri išsiskirtų, oksiduojant indigą į izatiną laisvu deguonimi, būtų 1800 kal. Atlikus gi šią oksidaciją hipochloritine rūgštimi, šilimos išsiskirs žymiai daugiau:



$$2\,HClO = 2\,HCl + 2\,O + 18600 \text{ kal}$$
$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,O = 2\,C_8H_5NO_2 + 1800 \text{ kal.}$$
$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,HClO = 2\,C_8H_5NO_2 + 2\,HCl + 20400 \text{ kal.}$$

Šios termochemiškos lygtys sudaro apytikrį reliatyvų matą oksiduojančiajai svarbiausiųjų halogenų deguonies rūgščių jėgai:

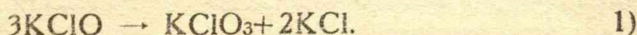
$HClO, Aq = HCl, Aq + O + 9300$ kal.,	arba	+ 9300	Kal. kiekvienam atominiam svoriui deguonies.
$HClO_3, Aq = HCl, Aq + 3O + 15300$ kal.,	arba	+ 5100	
$HClO_4, Aq = HCl, Aq + 4O + 700$ kal.,	arba	+ 170	
$HBrO_3, Aq = HBr, Aq + 3O + 15000$ kal.,	arba	+ 5000	
$HJO_3, Aq = HJ, Aq + 3O - 42900$ kal.,	arba	— 14300	
$HJO_4, Aq = HJ, Aq + 4O - 34500$ kal.,	arba	— 8600	

Seniau tokius procesus, kaip antai hipochloritinės rūgšties oksidacijos veikimas, kitaip aiškino. Buvo spėjama, kad pirmiau deguonis atpalaiduojamas nuo rūgšties ($HOCl \rightarrow HCl + O$), ir kad tuo būdu susidarą pavieniai deguonies a t o m a i yra aktingesni už molekulinį deguonį. Šis deguonis, kuris, kaip buvo spėjama, savo atsiradimo momentu pradeda reaguoti, buvo pavadintas deguonimi **in statu nascendi**. Bet šis paaiškinimas yra visai ne reikalingas. Didelis energijos perteklius pakankamai aiškina hipochloritinės rūgšties reakcijos aktingumą (žiūrėk vandenilio in statu nascendi).

Vienlaikiai ir nepriklausomi chemiškieji tos pačios medžiagos kitimai. Kaip matėme, hipochloritinė rūgštis pasiduoda trims įvairiems kitimams. Vienos molekulos skaidosi į vandenį ir chloro

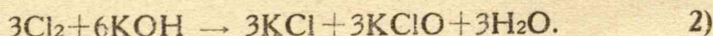
monooksidą (84 pusl.), kitos pagamina chlorato rūgštį ir chloro vandenilį ir trečios — chloro vandenilį ir deguonį. Kadangi ta pati molekula gali būti pakeista tik vienu būdu, tai išeina, kad šie procesai vyksta nepareinamai vienas nuo kito. Tai įrodo ir tas faktas, kad saulės šviesoje vyrauja trečioji reakcija, o tamsoje — antroji. Kadangi reliatyvieji produktų kiekiai pakeičiami, todėl įvairios tuo pačiu metu vykstančios reakcijos negali būti suglaudžiamos į vienas lygtis. Pagrindinę lygčių savybę sudaro pastovus svorio santykis tarp abiejų lygčių pusių medžiagų. Todėl, šiuo atveju reikalingos trys atskiros lygtys, ir tai tinka visiems panašiems atsitikimams (palygink 150 pusl. ir žiūrėk perchloratų). Tačiau, **priklausomieji** procesai, kaip antai lygtys (1) ir (2) kitame straipsnyje (palygink ir 82 pusl.), gali būti suglausti į vienas lygtis, nes čia visi santykiai turi būti pastovūs. Šios lygtys yra viena su kita surištos, nes lygčių (1) reakcijos produktai suvartojami reakcijos (2).

Chloratai. Panašiai, kaip hipochloritinė rūgštis, oksiduojami į chlorato rūgštį, hipochloratai virsta chloratais. Pavyzdžiui, kai chloras įleidžiamas į šiltą koncentruotą kalio hidroksido tirpinį, susidaręs hipochloritas — ypač jei yra chloro perteklius — tuoj virsta chloratu:



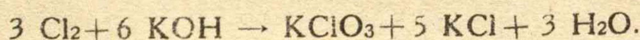
$$3KClO \rightarrow KClO_3 + 2KCl. \qquad 1)$$

Norėdami išreikšti minėtąjį procesą lygtimis, turime patrigubinti hipochlorito susidarymo lygtis (182 pusl.):



$$3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 3KCl + 3KClO + 3H_2O. \qquad 2)$$

Sudėdami lygtis (1) ir (2) ir nuošaliai palikdami tarpines medžiagas, gauname šiokias galutinas lygtis:



$$3\ Cl_2 + 6\ KOH \rightarrow KClO_3 + 5\ KCl + 3\ H_2O.$$

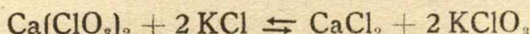
Šaldant iš tirpinio išsikristalizuoja (iškrištolėja) chloratas.

Per šį procesą $^5/_6$ brangiojo kalio hidroksido virsta, palyginti, mažesnės vertės kalio chloridu. Todėl, praktikoje šią reakciją atlieka su kalcio hidroksidu; tada gaunamas kalcio chlorido ir kalcio chlorato tirpinys [$Ca(ClO_3)_2$]. Paskum, į gautąjį tirpinį įdedama kalio chlorido, ir dvigubo skilimo būdu gaunamas kalio chloratas, kuris, tirpinį atšaldžius, išsikristalizuoja.

Chloratai gaunami atitinkamai įrengus chloridų elektrolizą (žiūrėk ten).

Visi choratai vandeny gerai tirpsta. Kalio chloratas vartojamas fejerverkams, kaikurioms sprogstamosioms medžiagoms ir degtukams gaminti. Glaudus šios druskos mišinys su cukrumi ($C_{12}H_{22}O_{11}$) stipriai sprogsta; chlorato deguonis jungiasi su angliu ir vandeniliu, gamindamas anglio dijoksidą ir vandenį. Artilerijos šovinių pistonai gaminami iš kalio chlorato mišinio su stibio trisulfidu (žiūrėk ten).

Medžiagų atskyrimas, remiantis skirtingu jų tirpumu. Jei net nė vienas reakcijos produktas visai neištirpinamas, vis dėlto jie galima mažiau ar daugiau vienas nuo kito atskirti, pasinaudojant skirtingu jų tirpumu. Pav., kalio chloratą nuo kalcio chlorido atskirti galim dėl to, kad kalcio chloridas labai gerai tirpsta, o kalio chloratas tik vidutiniškai tetirpsta. Be to, krintant temperatūrai, šio chlorato tirpumas greit mažėja (62 pieš. 98 pusl.). Atšaldžius tirpinį iki — 18°, pasilieka ištirpinti kalio chlorato litre tik 13,5 gr., ir kalio chloratas dingsta. Esant 0°, nuostolis būtų dar didesnis, nes šioj temperatūroj litras vandens ištirpina 33,4 gr. kalio chlorato, ir viename tirpinio litre pasiliktų dar daugiau ištirpinto chlorato, nes reakcija

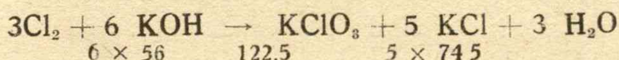


$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl \rightleftarrows CaCl_2 + 2\,KClO_3$$

yra apverčiama, nevisai vykstąs procesas.

Pritaikindami nepriklausomo tirpumo principą, ir atmindami, kad kiekvienos medžiagos tirpumas nepareina (95 pusl.) nuo kitų ištirpintųjų medžiagų buvimo, mes to principo ir 62 pieš. nurodytųjų tirpingumo davinių pagalba galime iš anksto apytikriai pasakyti, ko yra tuo ar kitu atveju lauktina. Iš šito piešinio gauname tirpingumą kiekvienai temperatūrai tarp 0° ir 100°. Pasakysime, pavyzdžiui, kad reikia sužinoti, kiek gaunama kalio chlorato iš 13 gr. kalio hidroksido, kurie yra ištirpinti 7 gramuose vandens.

Lygtys:



$$\underset{6 \times 56}{3Cl_2 + 6\,KOH} \rightarrow \underset{122{,}5}{KClO_3} + \underset{5 \times 74\,5}{5\,KCl} + 3\,H_2O$$

mums sako, kad iš 336 gr. kalio hidroksido susidaro 122,5 gr. chlorato ir 372,5 gr. chlorido. Išeina, kad iš 3 gr. susidaro 1 gr. pirmos druskos arba 3 gr. pastarosios. Naudojantis dijagrama, gaunama šiokia lentelė:

		Kalio chloridas	Kalio chloratas
Iš 3 gr. susidarąs kiekis		3,0	1,0
Tirpumas 100° temperat.	100 (šimte) cm³ Aq . .	56,5	56,5
	7 (septyniuose cm³. Aq[1])	4,0	4,0
Tirpumas 20° temperat.	100 (šimte) cm³. Aq . .	34,7	7,5
	7 (septyniuose) cm³. Aq	2,5	0,5
Tirpumas 0° temperat.	100 (šimte) cm³. Aq . .	28,0	3,3
	7 (septyniuose) cm³ Aq	2,0	0,25

[1]) Faktinai reikėtų pridėti dar apie 0,5 gr. iš reakcijos susidarančio vandens.

Taigi, esant 20°, iš 3 gr. kalio chlorido pasilieka ištirpinti mažiausia 2,5 gr., o pusė kalio chlorato išsikristalizuoja. Patikrinus tirpumo santykius, surandama, kad kalio chloratas grynam stovy dar lengviau gaunamas, kai vietoje kalio chlorido bus kalcio chlorido.

Chlorato rūgštis. Ši rūgštis galima gauti vandeny, kaipo tirpinys, įdėjus į bario chlorato tirpinį išskaičiuotąjį atskiestos sieros rūgšties kiekį:



$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 \downarrow + 2HClO_3.$$

Netirpstąs bario sulfatas nufiltruojamas.

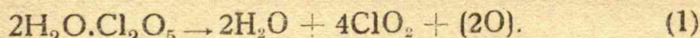
Išgarinimo būdu šis tirpinys galima sukoncentruoti maždaug iki 40%, bet temperatūros nereikia pakelti augščiau 40°, nes tokioj temperatūroj rūgštis pradeda skaidytis. Tokiu būdu, gaunamas tirštas, bespalvis skystis, turįs stipriai oksiduojančias savybes; įmerkus į jį popierių (celiuliozą $[C_6H_{10}O_5]n$), pastarasis tuoj užsidega.

Jodas virsta jodo rūgštimi:

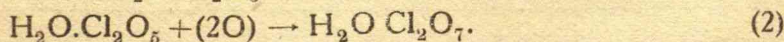


$$2HClO_3 + J_2 \rightarrow 2HJO_3 + Cl_2.$$

Pašildžius chlorato rūgštį aukščiau 40°, ji išsiskaido į chloro dioksidą ir perchloro rūgštį. Išvesime šiam procesui lygtis: šis išvedimas tinka visiems atvejams, kuriuose deguonies rūgštis virsta oksidu. Imamosios medžiagos, tai yra chloro rūgšties, formula galima rašyti šitaip: $H_2O.Cl_2O_5$, kad anhidridas (šiuo atveju iš tikrųjų nežinomas) ir vanduo būtų vienas nuo antro atskirti. Chlorato rūgšties susiskaidymo produktais yra ClO_2 ir perchloro rūgštis, kurių formulą rašome šitaip: $H_2O.Cl_2O_7$. Atmetus vandens elementus, štai kas įvyks: Cl_2O_5 iš dalies oksiduojasi į Cl_2O_7, o likusioji dalis Cl_2O_5 išskiria šiai reakcijai deguonį ir virsta $2ClO_2$; iš kiekvienos molekulos Cl_2O_7 susidaro $4ClO_2$:

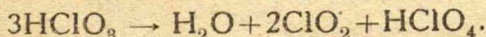


$$2H_2O.Cl_2O_5 \rightarrow 2H_2O + 4ClO_2 + (2O). \quad (1)$$



$$H_2O.Cl_2O_5 + (2O) \rightarrow H_2O\ Cl_2O_7. \quad (2)$$

Sudėję ir padalinę iš 2 gausime:

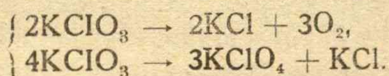


$$3HClO_3 \rightarrow H_2O + 2ClO_2 + HClO_4.$$

Chloro dijoksidas: Chloritinė rūgštis. Chloro dijoksidas yra geltonos dujos, kurios gali būti suskystinamos; skystis verda $+10_0$ temperatūroj. Skystas ir dujų pavidalo chloro dijok-

sidas nepaprastai stipriai sprogsta; jis skaidosi į savo elementus, išskirdamas didelį šilimos kiekį. Chloro dijoksidas gaunamas visada, kai susidaro chlorato rūgštis, ir todėl jis galima pastebėti, užpylus ant kalio chlorato miltelių lašą koncentruotos sieros rūgšties. Dėl tos pačios priežasties koncentruota chloro vandenilio rūgštis pasidaro geltona, jei ištirpinamas ten koks nors chloratas. Šiomis reakcijomis naudojamasi chloratams pažinti ir atskirti nuo perchloratų (žiūrėk ten). Chloro dijoksidas su vandeniu sudaro chloritinės rūgšties ir chlorato rūgšties mišinį, o su šarmais — **chlorito** ir chlorato mišinį.

Perchloratai, perchloro rūgštis ir perchloro rūgšties anhidridas. Pašildyti chloro rūgštis ir chloratai virsta atitinkamai perchlorato rūgštimi ar perchloratais. Chloratai tuo pačiu metu išskiria ir deguonį (31 pusl.):



$$\begin{cases} 2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2, \\ 4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl. \end{cases}$$

Šios reakcijos, kaip ir trys hipochloritinės rūgšties skaidymosi reakcijos, vyksta tuo pačiu metu, ir nepareidamos viena nuo kitos. Tačiau reliatyvusis jų greitumas keičiasi kartu su temperatūra, o esant katalizatoriui, pavyzdžiui, mangano dijoksidui (32 pusl.), skaidymosi reakcija į chloridą ir deguonį nugali. Atsargiai šildant gryną kalio chloratą, beveik $^1/_5$ šios druskos nustoja viso savo deguonies, o likusioji dalis tuo pačiu metu virsta perchloratu. Šių dviejų druskų mišinys galima išskirti, įpylus visai mažą vandens kiekį, kuris ištirpina chloridą. Perchloratas, kurio tirpumas 15° temperatūroj dar net nesudaro dvidešimtos dalies chlorido tirpumo, ir didžiausioji jo dalis lieka neištirpinta. Perchloratai yra žymiai pastovesni už chloratus arba hipochloritus; jie visi tirpsta vandeny ir vartojami fejerverkams ir degtukams gaminti.

Gryna **perchlorato** rūgštis sprogsta, kai ji pašildoma augščiau 92°. Bet, sumažinus spaudimą, ji, kaip ir kiti skysčiai, greičiau verda (70 pusl.). 56 mm. spaudimu ji verda 39₀ temperatūroj, o skaidymasis šioj temperatūroj vos pastebimas. Todėl, ši rūgštis galima pagaminti, sumaišius kalio perchloratą su koncentruota sieros rūgštimi ir šį mišinį atsargiai perdestiliavus vakuume:



$$KClO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows KHSO_4 + HClO_4\uparrow$$

Šiam bandymui atlikti galima naudotis paprastuoju destiliacijos aparatu (16 pieš., 17 pusl.); jis hermetiškai (aklai) uždaromas ir šoninio vamzdžio pagalba sujungiamas su vandens siurbliu.

Perchlorato rūgštis yra bespalvis skystis, kuris lengvai skaidosi ir dažnai pats sprogsta. Bet 70%-inis tirpinys vandeny yra visai pastovus. Ši rūgštis labai stipriai oksiduoja, tačiau ne taip stipriai, kaip chlorato rūgštis, ir chloro vandenilio rūgšties šaltyje neoksiduoja. Perchlorato rūgštis taip lengvai nesiskaido, kaip skaidosi chlorato rūgštis, gamindama chloro dijoksidą.

Anhidridą (Cl_2O_7) galima pagaminti, sumaišius esančiame šaltame mišinyje, inde, perchlorato rūgštį su fosforo rūgšties anhidridu: $P_2O_5 + 2HClO_4 \rightarrow 2HPO_3 + Cl_2O_7$. Fosforo rūgšties anhidridas dažnai vartojamas vandeniui iš junginių pašalinti. Mišinį atsargiai šildant, galima perchlorato rūgšties anhidridas perdestiliuoti. Jis yra bespalvis skystis, verda 82° temperatūroj (760 mm.) ir nuo smūgio ar stipriai pašildytas sprogsta.

Bromo deguonies rūgštys. Bromo oksidai nėra pagaminti, bet rūgštys HBrO (hipobromitinė rūgštis) ir $HBrO_3$ (bromato rūgštis) bei jų druskos yra žinomos.

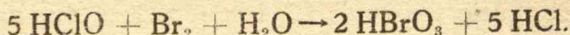
Bromui veikiant atskiestą šaltą kalio hidroksido tirpinį, gaunamas bromidas ir hipobromitas:



$$Br_2 + 2KOH \rightarrow KBr + KBrO + H_2O.$$

Pašildytas hipobromitas virsta bromatu ir bromidu. Šios reakcijos vyksta taip pat, kaip ir atitinkamos chloro reakcijos.

Bromato rūgšties tirpinys vandeny gali būti pagamintas tuo pačiu būdu, kaip ir chlorato rūgštis (189 pusl.) arba chlorito rūgščiai ir vandeniui veikiant bromą:



$$5\,HClO + Br_2 + H_2O \rightarrow 2\,HBrO_3 + 5\,HCl.$$

Šis tirpinys yra bespalvis ir nepaprastai stirpriai oksiduoja; pavyzdžiui, jodą jis paverčia jodato rūgštimi:



$$2\,HBrO_3 + J_2 \rightarrow 2\,HJO_3 + Br_2.$$

Iš to išeina, kad jodas su deguonimi turi didesnio giminingumo negu bromas.

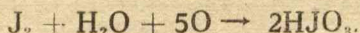
Oksidai ir jodo deguonies rūgštys. Ši junginių eilė rodo jodo deguonies rūgštis ir jų atitinkamas druskas:

(HJO	hipojoditinė rūgštis),	(KJO	kalio hipojoditas),
HJO_3	jodo rūgštis,	KJO_3	kalio jodatas
(HJO_4	perjodato rūgštis),	$NaJO_4$	natrio perjododatas
H_5JO_6	perjodato rūgštis,	$Na_2H_3JO_6$	dinatrio perjodatas.

Skliautuose nurodytieji junginiai gryni iki šiolei nebuvo pagaminti. Žinomas tiktai vienas oksidas J_2O_5.

Jodatai ir jodato rūgštis. Kalio ir natrio jodatų yra čilio (chile) salietroje. Šitos druskos galima pagaminti tokiu pačiu būdu, kaip chloratai ir bromatai, dedant jodo miltelių į šilto kalio arba natrio hidroksido tirpinį. Šaltuose tirpiniuose pirmiau pasigamins hipojoditai, kurie, tačiau, tuojau virs jodatais.

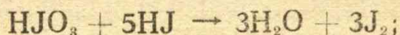
Jodato rūgštis pagaminama, leidžiant chlorą į vandenį, kuriame yra suspenduotų jodo miltelių. Šis procesas atitinka chlorą veikiantį bromo vandenį. Geresnis yra kitas metodas: virinamas jodas su azoto rūgštimi, kuris savo deguonį lengvai atiduoda jodui. Šiose lygtyse vietoj azoto rūgšties rašysime tiktai oksidacijai reikalingą deguonį:



$$J_2 + H_2O + 5O \rightarrow 2HJO_3.$$

Abiem šiais atvejais visos dalyvaujančios reakcijoje medžiagos, išskyrus jodato rūgštį, lakios. Tirpinį išgarinus, išsikristalizuoja jodato rūgštis. Pastaroji yra balta medžiaga, kuri paprastoj temperatūroj visai pastovi ir gali išsilaikyti neribotai ilgai. **170°** temperatūroj išsiskiria vandens garai ($2HJO_3 \rightleftarrows H_2O + J_2O_5$), ir pasilieka jodo pentoksidas. Tai yra balti krištolų pavidalo milteliai, kurie tik 300° temperatūroj skaidosi į jodą ir deguonį.

Jodato rūgšties tirpinys vandeny yra oksidacijos priemonė, bet jis savo deguonies taip lengvai neatiduoda, kaip chlorato ir bromato rūgštis. Jodato rūgštis oksiduoja atskiestą jodo vandenilio tirpinį:



$$HJO_3 + 5HJ \rightarrow 3H_2O + 3J_2;$$

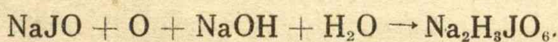
be to, visas jodatas atsipalaiduoja. Šiuo atžvilgiu jodato rūgštis panaši į sieros rūgštį (158 pusl.).

Anhidrido santykiai su įvairiomis rūgštimis. Anhidrido santykis su atitinkama rūgštimi daugeliu atvejų toks, kad viena anhidrido molekula susijungia su vandens molekula; o kitais atvejais vandens santykis su anhidridu mažesnis arba didesnis. Pavyzdžiui, fosforo rūgšties anhidridas (P_2O_5) prijungia tris molekulinius svorius vandens (34 pusl.). Jei perjodato rūgštis priklausytų pirmajai grupei ($H_2O.\ J_2O_7 = 2HJO_4$), tai jos sudėtis būtų buvusi HJO_4. Ji pagamina $NaJO_4$ ir $AgJO_4$ tipo

druskas. Bet laisvoji rūgštis yra besilydanti kieta medžiaga sudėties H_5JO_6 (= $5H_2O. J_2O_7$), ir tam tipui priklauso lengviau pagaminamos druskos. Visi šie junginiai vadinami perjodatais, nes jie kilę iš to paties anhidrido. Pats anhidridas dar nėra pagamintas.

Skirtumas tarp dviejų HJO_4 ir H_5JO_6 rūgščių anaiptol nėra tas pats, kaip tarp HJO_3 irHJO_4. Pastarieji junginiai atvaizduoja įvairius oksidacijos laipsnius ir kilę atitinkamai iš J_2O_5 ir J_2O_7. Skirtumą rūgščių HJO_4 ir H_5JO_6 sudėtyje sudaro $2H_2O$, o ekvivalentinių vandens kiekių prijungimas ar atėmimas nėra nei oksidacija, nei redukcija. Todėl šiuodu junginiu vadinamu perjodato rūgštimis (žiūrėk fosforo rūgšties).

Perjodatai ir perjodato rūgštis. Natrio perjodato yra čilio (chile) salietroje.Jis dirbtiniu būdu taip pagaminamas: į natrio jodato ir natrio hidroksido tirpinį įleidžiama chloro; natrio jodatas oksiduojamas susidarančio hipochlorito ($NaJO_3 + O \rightarrow NaJO_4$). Bet išsikristalizuoja ne ši druska, o sunkiai tirpstąs junginys $Na_2H_3JO_6$:



$$NaJO + O + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2H_3JO_6.$$

Iš šių druskų gali būti gaunama kitų druskų.

Perjodato rūgšties tirpinys vandeny gaunamas tokiu pačiu būdu, kaip ir chlorato rūgštis (190 pusl.), sieros rūgščiai veikiant bario perjodatą. Tirpinį išgarinus, pasilieka balta, labai lengvai tirpstanti, kieta medžiaga (H_5JO_6). Ją pašildžius, išsiskirs vanduo ir deguonis, ir pasigamins jodo pentoksidas (J_2O_5).

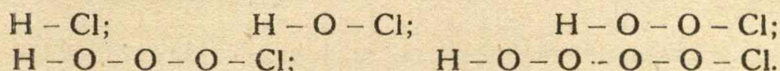
Chemiškieji santykiai. Halogenų junginių su metalais ir vandeniliu pastovumas mažėja didėjant atominiam halogeno svoriui, būtent šia tvarka: F(19), Cl(35,5), Br(80), J(127). Kiekvienas halogenas išstumia po jo esantį iš jo junginio. Halogenų deguonies junginių pastovumui tvarka kaip tik priešinga; jodo deguonies junginiai pastoviausi, ir jodas išstumia kitus halogenus.

Iš visų to paties halogeno deguonies rūgščių pastoviausia ta, kuri turi daugiausia deguonies. Druskos daug pastovesnės, negu atitinkamos rūgštys.

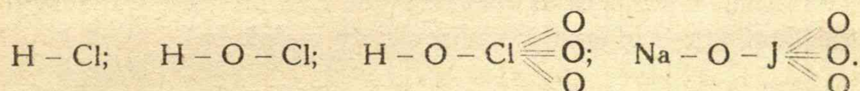
Savo metalo ir vandenilio junginiuose halogenai vienavalenčiai (HJ, KCl ir t. t.), o junginiuose su deguonimi turi dides-

nį valentingumą. Aukščiausią valentingumą chloras turi perchlorato rūgšties anhidride; kur jis, matyti, septyniavalentis.

Rūgščių formulos gali būti rašomos taip, kad halogenai jose būtų vienavalenčiai:



Bet junginiai, kuriuose, kaip mes ne be pagrindo galime spėti, sujungti tarp savęs dviem deguonies atomais, paprastai priklauso prie nepastovių junginių (žiūrėk vandenilio peroksido), ir reikėtų manyti, kad junginiai, kuriuose tarp savęs sujungti trys ar keturi deguonies atomai, dar labiau bus nepastovūs. Bet mūsų formulose matome kaip tik priešingą faktą, nes $KClO_4$ yra pastoviausis chloro junginys. Šie samprotavimai ir chloro junginyje Cl_2O_7 septyniavalentingumas davė pagrindo spėti ir perchlorato rūgštyje septyniavalentį chlorą esant. Todėl, struktūrinės šių junginių formulos reikia taip rašyti:



Pratimai.

1. Žinant, kad kalio silicio floridas (K_2SiF_6) netirpsta, kaip galima šia savybe pasinaudoti chlorato rūgščiai pagaminti (190 pusl.)?

2. Sustatykite lygtis chloro ir kalcio hidroksido reakcijai karštam vandeny (189 pusl.). Kaip galima pagaminti cinko chloratas iš cinko hidroksido $Zn(OH)_2$?

3. Kaip galima pagaminti grynas kalio hipochloritas iš hipochloritinės rūgšties (182 pusl.)?

4. Nuo kokių aplinkybių pareina galimumas pagaminti bario chloratą, veikiant chloru bario hidroksidą?

5. Sustatykite lygtis, išreiškiančias: (a) kalio bromato pagaminimą, (b) gryno bromato rūgšties tirpinio pagaminimą vandeny, (c) jodo su kalio hidroksidu reakciją šaltyje ir karštyje.

XVI skyrius.

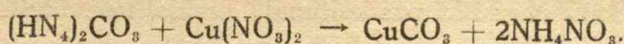
Disocijacija tirpiniuose.

Vandeny ištirpinti šarmai, rūgštys ir druskos pasižymi ta savybe, kad jų molekulos tirpiklio įtaka disocijuoja į tam tikras daleles, vadinamas **jonais**. Ši pažiūra pagrįsta **chemišku tirpinių elgesiu, osmotinėmis savybėmis, užšalimo ir virimo taškais**, į kuriuos kreipsime ypatingą dėmesį. Galiausiai pritaikinsime **chemiškosios pusiausvyros** dėsnius jonų pusiausvyrai, kuri yra tarp jonų ir nedisocijuotų molekulų.

Kaikurios ypatingos vandeninių rūgščių, šarmų ir druskų tirpinių savybės. Visos rūgštys turi vandenilio. Jų tirpinys vandeny turi rūgštų skonį ir nudažo mėlyną lakmusą raudonai; jų vandenilis pavaduojamas tam tikrais metalais (53 pusl.). Daugelis kitų junginių, pav., cukrus ir alkolis, taip pat turi vandenilio, bet nė vienas iš jų nerodo tų savybių, kuriomis pasižymi rūgštys. Druskos susideda iš dviejų radikalų, ir apverčiamieji (dvilinki) jų pasikeitimai su rūgštimis, šarmais ir kitomis druskomis pasireiškia šių radikalų pasikeitimu. Kituose junginiuose tokia pat atomų grupė dažnai visai kitaip chemiškai elgiasi negu druskose. Sumaišius natrio chloridą su sidabro nitratu, radikalai visiškai pasikeičia (6 pusl.). Bet natrio chloridas ir nitroglicerinas $C_3H_5(NO_3)_3$ visai vienas antro neveikia. Nitroglicerinas nėra druska, nors jame azoto santykis su deguonimi toks pat, kaip ir betkuriame nitrate.

Minėtos rūgščių, šarmų ir druskų savybės ypačiai pastebimos **vandeniniuose tirpiniuose**, o jų elgimasis kituose tirpikliuose dažnai esti visai kitoks. Pav., jei sumaišysime amonio **karbonatą** su ne visai grynu (turinčiu vandens) vario nitratu ir pašildysime, tai prasidės smarki reakcija. Dujų ir garų išsiskirs

dideli kiekiai ir, atsižvelgiant į paimtųjų medžiagų kiekių santykį, likusioji dalis bus juodai arba iš dalies raudonai nudažyta. Likusioji dalis turi vario oksido, o kartais ir vario pusdeginio (Cu_2O). Išsiskiriančiosios azoto dijoksido dujos (NO_2) nudažytos rausvai; be to, tikslesnis tyrinėjimas rodo, kad šiose dujose yra anglio dijoksido, azoto, azoto pusdeginio (N_2O), vandens garų. Visai kitaip vyks bandymas,jei šias medžiagas prieš sumaišydami ištirpinsime vandeny. Tuojau susidaro žalios vario karbonato nuosėdos; tirpinį išgarinę, gauname amonio nitratą. Šiuo atveju turime tiktai du svarbiu produktu, o esminis, tirpinyje vykstąs, procesas (iš tikrųjų susidaro bazinis vario karbonatas) išreiškiamas tokiomis lygtimis:



$$(HN_4)_2CO_3 + Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuCO_3 + 2NH_4NO_3.$$

Taigi, bevandenių junginių reakcija vyksta daug sudėtingiau, negu reakcija vandeny ištirpintų medžiagų, kuri pasižymi radikalų pasikeitimu. Panašūs skirtumai taip pat yra metalų ir koncentruotos arba praskiestos sieros rūgšties reakcijose. Tačiau daugelis junginių vandeniniam tirpiny nerodo skirtingo elgimosi; prie tokių medžiagų priklauso cukrus. Daugeliu atvejų tirpiklis, kuris, aplamai, elgiasi panašiai kaip vanduo, chemiškąjį procesą lėtina. Pavyzdžiui, nėsant tirpiklio, jodas su fosforu jungiasi savaime, išskirdami didelį šilimos kiekį. Bet, jei šiuos elementus prieš sumaišydami ištirpinsime anglio sulfide (CS_2), tai reakcija vyks žymiai lėčiau;abiem avejais susidaro fosforo trijodidas. Dėl ištirpimo anglio sulfide reaguojančių medžiagų koncentracija sumažėja, todėl mažėja ir reakcijos greitumas. Tačiau, tam tikros junginių rūšys, ištirpintos vandeny ir visoj eilėj kitų tirpiklių, įgauna didesnį veiklumą; šiais atvejais tirpiklis ištirpintosioms medžiagoms turi ypatingą įtaką; tad šis reiškinys reikalauja atskiro paaiškinimo.

Taigi matome,kad ypatingas rūgščių,šarmų ir druskų elgimasis v a n d e n i n i a m t i r p i n y pasireiškia tuo,kad kiekvienas junginys visuomet skaidosi tuo pačiu būdu. Pavyzdžiui, vario nitratas visados eina į reakciją grupių Cu ir NO_3 pavidalu, bet niekuomet — grupių CuN_2 ir O_3, arba CuO_2 ir NO_2 pavidalais. Panašiu būdu ir rūgštyse — visais atsitikimais jų vandenilis yra pakeičiamas; taigi, azoto rūgštis, rodos, susideda iš H ir NO_3, o sieros rūgštis iš 2H ir SO_4; bet jokiu būdu negalima spėlioti sieros rūgštį susidedant iš grupių HSO ir HO_3 arba H_2S ir O_4. Rūgš-

tus skonis ir veikimas lakmuso, tur būt, pareina nuo šio lengvai atskylančio vandenilio, nes tik vienos rūgštys turi šias savybes. Mūsų samprotavimais galime sustatyti sąrašą tų grupių, kurios rūgščių, šarmų ir druskų reakcijose pasikeičia, pavyzdžiui, H, OH, NO_3, CO_3, SO_4, Cu, K, Cl. Kiekvieno čia priklausančio junginio molekula turi mažiausia dvi tokias grupes, ir nors šios grupės iš dalies susideda iš keleto atomų, tačiau jos šiose reakcijose elgiasi kaip nekintami vienetai.

Dabar kyla klausimas: ar vandeny tirpimo procesas **pakeičia** tam tikrų grupių molekulos sudėtį, kad chemiški pasikeitimai labai lengvai įvyksta, ar molekula, iš tikrųjų, **susiskaido** į atskiras grupes, dėl kurių abipusio veikimo vandeniniam tirpiny vyksta chemiški pasikeitimai? Įvykis, kad tirpiklį išgarinę, vėl galime gauti ištirpintąsias medžiagas nepakeistas, dar neįrodo, kad tirpiny jos nebuvo laikinai suskaidytos. Vandens sužadintas pasikeitimas, kad ir kažin koks jis būtų, vandenį pašalinus, išnyks. Spėliojimą, kad vandens molekula suskaidoma į atskiras daleles, galėsime įrodyti tada, kada mūms pasiseks nustatyti šių dalelių skaičius, nes suskaidytame stovyje jų skaičius gi turi būti žymiai didesnis. Šiam klausimui išaiškinti, turime nagrinėti fiziškąsias tirpinių savybes.

Osmotinis spaudimas.

Kalbėdami pirmiau apie tirpinius (93 pusl.), jau tvirtinome, kad ištirpintosios medžiagos stovis panašus į dujų stovį. Ištirpintosios medžiagos molekulos tirpiklio užimtame tūryje lygiai suskirstytos ir juda, nepareidamos viena nuo kitos. Šie **spėliojimai** pagrįsti tuo, kad difuzijos ir osmotinio spaudimo **reiškiniai** tirpiny (94 pusl.) labai panašūs į dujų difuziją ir jų spaudimą.

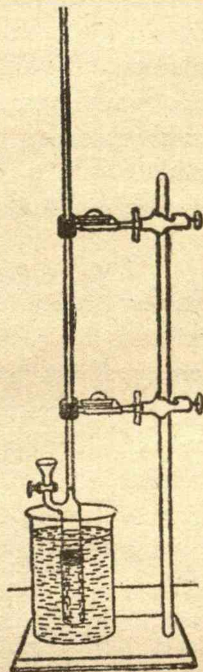
Sustatyti tinkamą hipotezą osmotiniams reiškiniams išaiškinti gana sunku, bet patys faktai nėra abejotini. Todėl šis klausimas mums bus aiškesnis, jei pirmiau išnagrinėsime kaikuriuos reiškinius, kurie tikrai nustatyti, nepaisydami jokio aiškinimo.

Osmotinio spaudimo sukelti reiškiniai. Vaizdingai išreikšti osmotiniam ištirpintosios molekulos spaudimui (graik. ὠσμὸς — smūgis), reikia tarp tirpinio ir prie jo esančio grynojo tirpiklio sluogsnio įterpti sienelė, pro kurią gali prasiskverbti tirpiklis,

bet negali prasiskverbti ištirpintosios dalelės. Tokia sienelė vadinama **pusiau praleidžiama** (semipermeabel).

Osmotiniam spaudimui įrodyti vartojamas 74-me piešiny nurodytas aparatas. Pastarasis susideda iš bemaž pusantro metro ilgio barometro vamzdžio. Prie žemutinio vamzdžio galo prilydytas storesnis vamzdis, turįs šone lašintuvėlį su laiduku; be to, vamzdis galu glaudžiai sujungtas su pergamento vamzdeliu (Šleicher'io ir Šil'io pavidalo 579Nr. difuzijos vamzdelis 100×16 mm.). Per lašintuvėlį į aparatą įpilamas raudonai nudažytas koncentruotas cukraus tirpinys, ir vamzdelis įleidžiamas į vandens pripiltą stiklinę. Vamzdelis cukraus praktiškai nepraleidžia, o vanduo per ją lengvai prasiskverbia; kadangi vanduo skverbiasi į cukraus tirpinį, tai skystis iš lėto kyla barometro vamzdyje. **Grynasis tirpiklis skverbiasi į tirpinį.** Jei du tos pačios medžiagos, bet skirtingos koncentracijos, tirpiniai atskirti pusiau praleidžiama membrana, tai **vanduo skverbiasi pro sienelę (membraną) iš praskiestojo tirpinio į koncentruotąjį.** Vanduo, matyti, stengiasi taip susiskirstyti, kad abiejų tirpinių koncentracijos būtų vienodos. Vanduo persisunkia iš praskiestojo tirpinio į koncentruotąjį, ir todėl vieno tirpinio koncentracija didėja, kito — mažėja.

Šie reiškiniai pirmą kartą buvo ištirti botaniko Pfeffer'io (1877 m.), kuris šiam tikslui pasinaudojo tam tikrų augalų akelėmis (akelės membranomis). Akutės tūris susideda iš skysčio, kuriame ištirpintos įvairios druskos, ir iš protoplazmos sluogsnio, kuri nėra sujungta su akutės sienele. Šis protoplazmos sluogsnis turi pusiau praleidžiamos sienelės savybę. Kai tokios akutės įdedamos į k o n c e n t r u o t ą kurios nors medžiagos tirpinį, tai v a n d u o iš akutės vidaus sunkiasi į tirpinį, ir pro mikroskopą galima pastebėti, kaip protoplazmos sluogsnis susitraukia. Priešingai, jei tokios akutės įdedamos į gryną vandenį arba į l a b a i p r a s k i e s t ą t i r p i n į, tai vanduo sunkiasi iš oro į vidų, ir protoplazmos sluogsnis taip išsiplečia, kad pripildo visą akutę. Visi tie tirpiniai, kurie kalbamųjų augalų akučių nei vienaip, nei antraip



74 pieš.

neveikia, vadinasi izosmotiniai. Osmotinis jų spaudimas lygus akutės skysčio spaudimui.

Profesorius Crum Brovn'as nurodo kitą bandymo įrengimą, kuris labai aiškiai rodo tobūlą pusiau praleidžiamos sienelės veikimą. Koncentruotas kalcio nitrato tirpinys taip suplakamas su mažu fenolo (karbolio rūgšties) kiekiu, kad jis juo prisotinamas; paskui mišinys įpilamas į aukštą, siaurą cilinderį. Mažas neištirpęs fenolo kiekis plūduriuoja ant kalcio nitrato tirpinio paviršiaus, sudarydamas sluogsnį keleto milimetrų storumo. Viršuj jo atsargiai įpilamas sluogsnis destiliuoto vandens, kuris taip pat yra fenolo prisotintas. Vanduo, esąs abipus fenolo sluogsnių, fenole tirpsta; jame tirpdamas ir persisunkdamas į kitą pusę, gali prasiskverbti pro sienelę. Kalcio nitratas, priešingai, fenole netirpsta; todėl fenolas šios ištirpintosios druskos nepraleidžia. Taigi, fenolas čia iš tikrųjų yra nepraleidžiamoji sienelė. Jei ant išorinės cilinderio pusės pažymėsime fenolo sluogsnio paviršių, tai, sekdami kasdien bandymą, lengvai galėsime nustatyti, kad vanduo pro fenolą sunkiasi į tirpinį, o fenolas vis labiau kyla augštyn; ir tol kils, kol, galiausiai, išnyks viršuj jo esąs sluogsnis.

Osmotiniai reiškiniai yra pusiau laidumo išdava. Tuo pamatymu nesuprantama, kodėl vanduo sunkiasi į tirpinį, kuriame didesnis osmotinis spaudimas. Bet galime tai išsiaiškinti, žvilgterėję atgal į dujų difuzijos reiškinius. Šiam tikslui imame indą, pagamintą iš tokios medžiagos, kuri praleidžia tiktai vandenį, o ne azotą (paladis). Sakysime, kad šiame inde įpilta po lygią azoto ir vandenilio tūrio dalį; ir kiekvienos dujos turi parcijalinį spaudimą, lygų pusei atmosferos. Jei indą įdėsime į vandenilio atmosferą, tai vandenilis difunduos į indą, kol parcijalinis vandenilio spaudimas inde pasieks 1 atmosferą. Tada spaudimas (Überdruk) jame bus $^1/_2$ atmosferos didesnis; tas spaudimo perteklius priklausys azotui. Vandenilis čia atitinka tirpiklį, o azotas ištirpintąją medžiagą.

Osmotinio spaudimo matavimas. Kaip matome, šis reiškinys remiasi tuo, kad membrana praleidžia tik vieną sudedamųjų sistėmos dalių. Pagaminti indas tokiomis sienelėmis, kurios labai gerai praleistų vandenį ir kuo mažiausiai — ištirpintųjų medžiagų, labai sunku. Geriausia jis gaminti pagal Pfeffer'io metodą. Molinio cilinderio porose (akutėse), kuris panašus į Pasteur'io filtro vamzdį, pagaminama želatininės vario geležies cijano nuosėdų.

Pašalinus siurbliu orą iš porų sienelių, cilinderis įdedamas į vario sulfato tirpinį. Į cilinderio vidų įpilamas kalio geležies heksacijanato tirpinys. Šiuodu tirpiniu difunduoja vienas į kitą, ir dėl abipusio jų veikimo, sienelių porose susidaro vario geležies cijano nuosėdų:



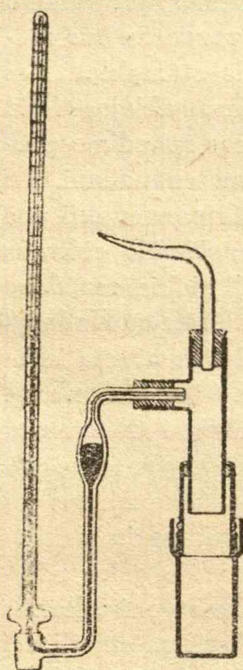
$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 \rightarrow Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Įsivaizduokime, kad į tokiu būdu paruoštą indą įpilamas vieno nuošimčio cukraus tirpinys ir indas uždaromas stūmekliu (palygink 47 pieš.); paskum, įdedamas į gryną vandenį. Sutrukdyti stūmeklio slinkimui augštyn, kuris susidaro nuo iš lauko besiskverbiančio vandens, reikėtų jis apkrauti pasvarais. Galiausiai, parinkime tokį pasvarą, kuris kaip tik sudarys pusiausvyrą vandens siurbimosi jėgai. Jei pasvaras bus didesnis, tai vanduo pro akutes (poras) prasiskverbs laukan, o jei pasvaras bus mažesnis, tai vanduo įsiskverbs į vidų ir pakels stūmeklį. Kai stūmeklis bus pusiausvyroje, tai vandens spaudimas abiejose indo pusėse turi būti lygus. Iš to aišku, kad viduj esąs spaudimo perteklius priklauso osmotiniam ištirpinto cukraus spaudimui. Ta priežastimi pats vanduo negali būti, nes jis gali persisunkti pro akutes. Pasvaras, laikąs pusiausvyrą vieno nuošimčio cukraus tirpinio osmotinio spaudimo 15^0 temperatūroj, siekia maždaug 0,7 klgr. į 1 cm^2 po šiuo spaudimu esančio paviršiaus. Kadangi 1,03 klgr. į 1 cm^2 lygus 760 mm. spaudimui, tai šiuo atveju turėsime spaudimą iš 760 $\times$ 0,7 : 1,03 arba 516 mm. (0,68 atmosferų). Bandymo tikslams, užuot vartoję stūmeklį,naudojasi manometru (75 pieš.). Vienas manometro vamzdžio galas užlydytas;jame yra tam tikras gyvsidabriu uždarytas oro tūris,kurio sumažėjimas rodo spaudimą.Kitu mažesniu,turinčiu aštrų galą,vamzdžiu, naudojasi akutei tirpiniu pripildyti; paskui šio vamzdžio galas užlydomas. Visas aparatas įdedamas į didelę vandens vonią, kurios temperatūra bandymo metu laikoma pastovi. Sutampą rezultatai sunku gauti, nes aparato įrengimas ir naudojimasis turi didelių sunkumų, bet bendri skaičių rezultatų tarpusavio santykiai gali būti labai paprastai nustatyti.

Praslinkus dešimčiai metų po Pfeffer'io eksperimentų rezultatų paskelbimo, Van't Hoff'as pirmas nustatė osmotinio spaudimo dėsnius. Jis įrodė, kad dujų ir ištirpintosios medžiagos stoviai turi didelį panašumą ir kad abiem atvejais veikia visai sutinką dėsniai. Jo išvados (1887 m.) rėmėsi iš dalies Pfeffer'io daviniais, iš dalies papildomais Morzė's ir Fražer'io bandymais, kurie taip pat buvo Pfeffer'io metodu padaryti. Bet membrana buvo pagaminta ne difuzijos būdu, o elektroliziškai.. Anodas, sudarytas iš vario 0,1 normaliame vario sulfate, katodas — iš platinos 0,1 normaliame kalio geležies (2) cijane; akytas (poruotas) cilinderis skiria anodo sritį nuo katodo srities. Leidžiant srovę, cilinderio akelėse pasigamina vario geležies (2) cijanas. Šitomis membranomis koncentracijos ir osmotinio spaudimo proporcingumas gali būti įrodytas iki 24 atmosferų spaudimo.

Osmotinis spaudimas ir koncentracija. Koncentracijos ir osmotinio spaudimo taisyklingumo santykiai aiškūs iš tokių Pfeffer'io davinių.

Cukraus nuošimčiai	Osmotinis spaudimas	Cukraus nuošimčiai	Osmotinis spaudimas
1	535 mm	4	2082 mm
2	1016	6	3075



75 pieš.

Osmotiniai tos pačios medžiagos tirpinių spaudimai proporcingi jų koncentracijoms. Šis dėsnis tiksliai atitinka Boyle'io dėsnį (43 pusl.). Aplamai, toms pačioms koncentracijoms spaudimai vienodi, ir tai nepareina nuo tirpiklio.

Osmotinis spaudimas ir temperatūra. Pfeffer'is matavo vieno nuošimčio cukraus tirpinio spaudimą dviejose skirtingose temperatūrose: 14,2° temperatūroj spaudimas buvo 510 mm., o 32° temp. spaudimas — 544 mm. Osmotinis spaudimas kinta su temperatūra ta pačia kryptimi ir tuo pačiu dėsniu, kaip ir duju spaudimas (Charles'o dėsnis, 45 pusl.). **Osmotinis spaudimas didėja proporpingai absoliutinei temperatūrai.**

Avogadro hipotezos taikymas tirpiniams Dar įdomesnis toks dalykas: jei palyginsime **įvairių tirpinių koncentracijas, kurie tose pačiose temperatūrose sudaro lygius osmotinius spaudimus, tai pastebėsime, kad jie lygiuose tūriuose turi lygų ištirpintos medžiagos molekulų skaičių.** Pavyzdžiui, jei lygiuose vandens tūriuose ištirpinsime vieną molį (342 gr.) cukraus ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ir vieną molį (74 gr.) metilacetato ($C_2H_3O_2CH_3$), tai abiejuose tirpiniuose bus vienodas osmotinis spaudimas..

Kaip toliau matysime, kaikurios medžiagos tam tikruose tirpikliuose, ypač vandeny, sudaro didesnį spaudimą, negu galėtume tikėtis pagal šią hipotezą.

Remdamasis smulkesniu skaičių dydžių tyrinėjimu, Van't Hoff'as (1887 m.) nustatė tokį be galo įdomų faktą: **ištirpintos medžiagos sudarytas osmotinis spaudimas turi tą patį dydį, kaip ir dujų spaudimas, kuris susidarytų, jei tas pats medžiagos kie-**

kis, pavirtęs dujomis, užimtų tą patį tūrį toje pačioje temperatūroje. Pavyzdžiui, pavirtę dujomis 44 gramai anglio dijoksido užima vieno grammolekulinio svorio (22,4 litro) tūrį, ir 0° temperatūroje sudaro vienos atmosferos spaudimą. Kai vienodą tos pačios medžiagos kiekį toje pačioje temperatūroje ištirpinsime 22,4 litro kokio nors tirpiklio, tai susidarys vienos atmosferos osmotinis spaudimas.

Molekulinių svorių nustatymas. Aišku, kad čia turime eksperimentinį metodą tokių medžiagų molekuliniams svoriams nustatyti, kurios negali būti paverčiamos dujų stoviu. Tam tikslui reikia tik ištirpinti atsvertas medžiagos kiekis tam tikrame vandens kiekyje arba kitame tinkamame tirpiklyje ir pirmiau aprašyto aparato pagalba išmatuoti osmotinis spaudimas apibrėžtoje temperatūroje. Iš to galima, naudojantis tirpiniams pritaikintais Boyle'io ir Charle'o dėsniais, išskaičiuoti tirpinio koncentracija, kuri 0° temperat. duotų vienos atmosferos spaudimą. Šią koncentraciją atitinkąs kiekis, kuris būtų 22,4 litro, yra molekulinis svoris (palygink 126 pusl.). Bet šis metodas dėl sutinkamų jame eksperimentinių sunkumų praktiškai nėra vartojamas.

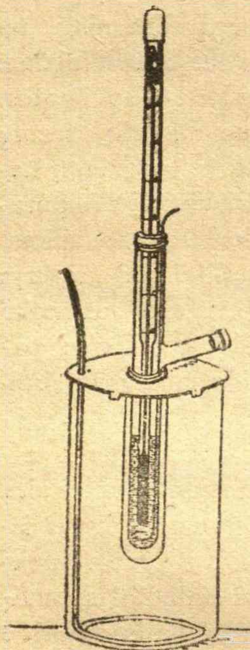
Osmotinis spaudimas ir disocijacija tirpiniuose. Kokia išvada galima daryti iš to įvykio, kada daugeliu atsitikimų pastebimas nenormaliai didelis osmotinis spaudimas? Įsivaizduojame, kad spaudimas kyla nuo dalelių smūgių ir nuo jųjų skaičiaus duotajame tūryje; taigi, jei spaudimas didesnis, tai duotajame tūryje, tur būt, ir dalelių daugiau, negu spėliojame. Kitais žodžiais tariant: pirmykštės molekulos disocijuotos. Šį reiškinį visuomet pastebime vandeniniame rūgščių, šarmų ir druskų tirpiny. Cukraus tirpinys, kuris prie tų medžiagų nepriklauso ir turi 342 gr. grammolekuliniame tūryje, 0° temperatūroje sudaro normalų osmotinį vienos atmosferos spaudimą. Bet vieno molekulinio svorio kalio chlorido (74,5 gr.) tirpinys lygiame vandens tūryje ir 0° temperatūroj sudaro osmotinį spaudimą maždaug 1,88 atmosferos. Didesnis spaudimas pareina štai nuo ko: nors cukraus ir kalio chlorido molekulų skaičius vienodas, tačiau skaičius kalio chlorido tirpiny v e i k i a n č i ų j ų d a l e l i ų, nuo kurių smūgių spaudimas ir atsiranda, didesnis, būtent 88%. Kalio chlorido molekulos disocijuoja į K ir Cl daleles pagal chemišką procesą, kuris išreiškiamas tokiomis lygtimis: $KCl \rightleftarrows K + Cl$. Kadangi kiekviena pirmykštė molekula gali skaidytis į dvi dali, tai spaudimo padidėjimas rodo, kad susiskaido 0,88 (88 %) kalio chlorido molekulų. Palyginimas rodo, kad įvairių rūgščių, šarmų arba druskų ekvimolekulinių tirpinių disocijacijos laipsnis labai svy-

ruoja. Tai pačiai medžiagai jis visuomet, palyginti, didesnis praskiestuose tirpiniuose negu koncentruotuose.

Tokiu būdu, fiziškosiose šių medžiagų savybėse randame naują nepriklausomą patvirtinimą tų spėliojimų, į kuriuos jau kreipė mūsų dėmesį chemiškosios jųjų savybės. Disocijacijos laipsniui eksperimentiškai nustatyti, vartojami įvairūs kiti metodai.

Tirpiklio užšalimo taško pažeminimas.

Užšalimo taškų nustatymas. Tirpiklio užšalimo taško pažeminimui nustatyti, reikia pirmiau išmatuoti temperatūra, kurioje rūpestingai atsvertas tirpiklio kiekis užšąla, ir, ištirpinus jame tam tikrą kurios nors medžiagos svorį, vėl užšalimo taškas nustatyti. Čia nėra svarbu nustatyti absoliutiniai šių dviejų taškų dydžiai, bet reikia tiksliai žinoti tik užšalimo taškų skirtumas (palygink 102 pusl.). Labai jautriu B e c k - m a n n'o termometru (76 pieš.), kurio visa skalė susideda tik iš šešių laipsnių, užšalančio skysčio temperatūra gali būti atskaitoma iki vienos tūkstantosios laipsnio tikslumo. Matuojamasis vamzdis viršutiniame gale turi gyvsidabrio rezervuarą, kurio pagalba galima padidinti ar sumažinti termometro rutulėly ir matuojamajame vamzdy esąs gyvsidabrio kiekis; tad galime naudotis tuo pačiu termometru tirti tirpikliams, turintiems labai skirtingus užšalimo taškus. Kai tirpikliu vartojamas vanduo, tai išorinis indas turi būti pripiltas šalto mišinio iš ledo ir drusko vandens. Bezolo tirpiniams šaldyti pakanka ledo vandens. Norint išvengti peršaldymo, tirpiklis ar tirpinys reikia gerokai pamaišyti, atšaldžius jį iki taško, esančio arti užšalimo taško.



76 pieš.

Užšalimo taško pažeminimo dėsniai. Užšalimo taško pažeminimas tiesiogiai proporcingas tam tikrame tirpiklio kieky ištirpintos medžiagos svoriui. Pažeminimas atvirkščias proporcingai tirpiklio kiekiui. Taigi, jei tirpinio koncen-

traciją padvigubinsime, tai užšalimo taško pažeminimas dvigubai padidės. Lygūs įvairių lygiame tirpiklio kiekyje ištirpintų medžiagų molekulų skaičiai užšalimo tašką vienodai žemina, arba, kitais žodžiais tariant, pažeminimas būna proporcingas ištirpintosios medžiagos molekulų koncentracijai. Pavyzdžiui, tirpinys, tyrįs 1000-tyje gr. vandens 342 gr. cukraus ($C_{12}H_{22}O_{11}$) arba 46 gr. alkolio (C_2H_6O), arba 74 gr. metilacetato ($CH_3C_2H_3O_2$), kiekvienu atveju pažemina temperatūrą 1,89°. Šis užšalimo taško pažeminimas, gautas ištirpinus vieną molį medžiagos 1000-tyje gramų tirpiklio, vadinasi **pastovus molekulinis užšalimo taško pažeminimas**; ir kiekvieną tirpiklį atitinka kitas dydis. Molekulinis užšalimo taško pažeminimas benzolui yra 4,9°, fenolui (karbolio rūgščiai) 7,5°. Suvesdami šiuos faktus, gauname šitokią formulą:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Pastebėtas užšalimo}\\ \text{taško pažeminimas}\\ \text{vandeniniame tirpiny}\end{array}\right\} = 1{,}89^0 \times \frac{\text{Ištirpintosios medžiagos svoris}}{\text{Molekul. ištirpintosios medž. svoris.}} \times \frac{1000}{\text{Tirpiklio svoris}}$$

Kitiems tirpikliams, vietoj 1,89°, turi būti rašomi juos atitinką pastovūs dydžiai.

Paprastai minėtąją formulą rašome dar sutrumpintą. Pažymėjus Δ pastebėtąjį užšalimo taško pąžeminimą, σ — pažeminimą, kurį sudaro vienas molekulinis ištirpintosios medžiagos svoris 1000-tyje gr. tirpiklio, W — ištirpintosios medžiagos svorį, M — molekulinį jos svorį ir g — tirpiklio svorį gramais, — bus:

$$\Delta = \sigma \times \frac{W \times 1000}{M \times g}.$$

Kiekvienam tirpikliui dydis σ turi būti nustatomas iš medžiagos, turinčios žinomą molekulinį svorį.

Šie dėsniai tiksliai pritaikomi ir praskiestiesiems tirpiniams. Jie gali būti naudojami tik tada, kada tarp ištirpintosios medžiagos ir tirpiklio nevyksta jokia chemiška reakcija. Čia vandeniniai rūgščių, šarmų ir druskų tirpiniai sudaro daugelį ypatingų išimčių, todėl jie reikia nagrinėti skyrium.

Molekulinių svorių nustatymas. Jei užšalimo taško konstanta vieną kartą nustatyta iš žinomo molekulinio medžiagos svorio, tai šiuo metodu galima naudotis molekuliniam kitų tame pačiame tirpikly tirpstančių medžiagų svoriui surasti. Visi

kiti daugikliai surandami bandymu ir įstatomi į formulą. Šiuo metodu ypač naudojamasi, kai medžiaga be susiskaidymo negali būti paversta garais (žiūrėk vandenilio peroksido).

Užšalimo taškai ir disocijacija tirpiny. Labiausiai į akis krintančias išimtis iš išvestųjų dėsnių sudaro rūgštys, šarmai ir druskos vandeniniam tirpiny. Šių tirpinių užšalimo taško pažeminimas didesnis, negu turėtų būti pagal jų konstrukciją. Pav., palyginsime bandymo davinius, gautus dviem ekvimolekuliniam tirpiniam. Vienas tų tirpinių turėjo dviejuose litruose vandens vieną molį (74 gr.) metilacetato, antras turėjo tokiame pačiame tūryje vieną molį (58,5 gr.) natrio chlorido. Ant termometro, turėjusio laisvai parinktą skalę, buvo pastebėti tokie užšalimo taškai:

Grynas vanduo . .	3,580°	Grynas vanduo . . .	3,580°
Metilacetato tirpinys	2,610°	Druskos tirpinys . . .	1,902°
Pažeminimas =	0,970°		1,678°
			0,970°
		Skirtumas =	0,708°

Metilacetato tirpinys, turįs 0,5 molio litre, rodo, kaip ir reikėjo tikėtis, užšalimo taško pažeminimą, kuris sudaro maždaug pusę molekulinio užšalimo taško pažeminimo (1,89°; 205 pusl.). Cukrus, alkolis ir daugelis kitų medžiagų tos pačios molekulinės koncentracijos tirpiniuose duotų tą patį pažeminimo dydį.

Bet druskos tirpinio užšalimo taškas buvo daug žemesnis. Jei ištirpintųjų dalelių koncentracija būtų vienoda viename ir kitame tirpiny, tai pažeminimas abiem atvejais turėtų būti 0,970°. Kadangi molekulų skaičius abiejuose tirpiniuose lygus, tai turime padaryti išvadą, kad viena druskos molekulų dalis tirpiny susiskaido, ir užšalimo taško pažeminimo padėjimas pareina nuo padidėjusio savarankiškų dalelių skaičiaus. Jeigu natrio chlorido molekula skaidosi į dvi dalis, ir pažeminimas proporcingas dalelių skaičiui, tai, vadinas, buvo disocijuota $\frac{708}{970}$, arba 0,732 (73,2%) molekulų.

Tai yra tipingas pavyzdys rūgščių, šarmų ir druskų elgimosi nukrypimui. Ištirpinus vieną molį šių medžiagų dviejuose vandens litruose, užšalimo taško pažeminimas visuomet bus didesnis kaip 0,970°. Junginiams, susidedantiems iš dviejų radikalų, pav., natrio chloridui (NaCl) ir kalio nitratui (KNO_3),

pažeminimo dydžiai yra tarp 0,970° ir 2 × 0,970°. Medžiagos, kaip kalcio chloridas ($CaCl_2$), natrio sulfatas (Na_2SO_4), užšalimo tašką pažemina trigubai normališkuoju dydžiu; jų molekulos turi tris skaidymosi dalis. Tų dydžių ir normalaus pažeminimo dydžio skirtumas pareina nuo susidariusių iš kiekvienos molekulos dalelių skaičiaus ir nuo disocijuotų ir nedisocijuotų molekulų santykio.

Užšalimo taško pažeminimas, kurį sudaro rūgštis, šarmas ar druska, nėra griežtai proporcingas koncentracijai. Taip antai, vienas molis druskos keturiuose litruose vandens pažemina užšalimo tašką truputį daugiau kaip puse to dydžio, kurį turi dviejų litrų tirpinys (maždaug 0,844°, vietoje 0,839°). Šis rezultatas mums rodo, kad disocijacijos laipsnis didesnis labiau praskiestame tirpiny (maždaug 79%) (palygink kiek toliau jonų pusiausvyrą).

Rūgščių, šarmų ir druskų tirpiniai kituose tirpikliuose, kaip toluole, benzole, chloroforme ir anglio sulfide turi normalius užšalimo taško pažeminimus. Taigi disocijacija vyksta tik nedaugely tirpiklių; iš dažnai vartojamų tirpiklių, be vandens, tenka dar pažymėti tik alkolis.

Virimo taškai ir disocijacija tirpiny. Ir apie tirpinių virimo taškus (palygink 102 pusl.) galėtume taip samprotauti, kaip esame samprotavę apie tirpinių užšalimo tašką. Žinome, kad tirpinio virimo taškas **augščiau** negu tirpiklio. Normalus virimo taško pakilimas, kurį sudaro vienas molis ištirpintos medžiagos 1000-tyje gr. vandens, yra 0,52 (tai yra nuo 100° iki 100,52°). Tačiau, rūgštys, šarmai ir druskos sudaro iš šios taisyklės išimtis, ir jų tirpinių virimo taško pakilimas yra matas jų disocijacijos laipsniui.

Trijų nurodytųjų metodų išdavų palyginimas. Išmatavus to paties tirpinio osmotinį spaudimą, užšalimo taško pažeminimą, virimo taško pakilimą ir išskaičiavus, remiantis šių trijų matavimų daviniais, disocijacijos laipsnį, gaunami disocijacijos laipsniui tarp bandymo klaidų ribų tie patys dydžiai. Šiam dalykui Van't Hoff'o sudarytoji teorija net matematiškai riša osmotinį spaudimą su abiem kitais dydžiais ir įgalina mus vieną iš kitų dviejų išskaičiuoti.

Šių trijų reiškinių rūšys čia negali būti plačiau aiškinamos. Apie tai plačiau kalbama kiekviename fiziškosios chemijos vadovėlyje. Tačiau

reikia pabrėžti, kad, vienu esminiu osmotinio spaudimo atžvilgiu, užšalimo ir virimo taškų reiškiniai visi — vienas į kitą panašūs. Visais trimis atvejais turime reikalo su vienos tirpiklio dalies atskyrimu nuo tirpinio. Atskirti osmotiniu būdu, pusiau praleidžiama sienele, vienai tirpiklio daliai nuo tirpinio, prieš osmotinį spaudimą turi būti atliktas tam tikras darbas. Šąlant tirpiniui, atsiskiria grynas ledas, o tirpiniui verdant, tap pat skiriasi tirpiklis nuo tirpinio. Ir šiuodu procesu reikalauja darbo. Šio darbo išteklius galima kiekvienu atveju išskaičiuoti ir tam tikrose sąlygose palyginti matematiški dydžiai, kurie randami darbo kiekiams. Šuo būdu gaunami labai svarbūs santykiai. Pav., molekulinis užšalimo taško pažeminimas arba molekulinis virimo pakilimas, kurių dydžius esame bandymu nustatę, yra lygus $0{,}002T^2 : q$; čia T reiškia absoliutinę užšalimo arba virimo taško temperatūrą, o q — tirpiklio lydymosi arba garinimo šilimą. Pavyzdžiui, vandens užšalimo taškas yra 273° absoliutinės temperatūros, o jo lydymosi šilima lygi 79 kal. vienam gr.; taigi, išskaičiuota molekulinė depresija (užšalimo taško pažeminimas) yra $(0{,}002 \times 273^2) : 79$, arba 1,88°. Iš vandens virimo taško (373° absol. temper.) ir jo išgaravimo šilimos, 537 kal. vienam grame, išskaičiuojame molekulinį virimo taško pakilimą, lygų 0,518°.

Tenka dar pridurti, kad dažnai pastebimi ir nenormaliai maži osmotiniai spaudimai, užšalimo taško pažeminimai ir virimo taško pakilimai. Šis reiškinys užeinamas ypač deguonies turinčiose medžiagose, ištirpintose organiškuose tirpikliuose, pav., benzole. Bet rūgštyse, šarmuose ir druskose irgi surandame daug pavyzdžių. Panašiai, kaip pirmiau, protaudami, prieiname išvadą, kad šiais atvejais įvyko molekulų **asocijacija** (žiūrėk 161 pusl.), ir šiuose tirpiniuose fiziškasis medžiagos vienetas didesnis už paprastąją molekulą.

Pirmiau padarytų išvadų taikymas tirpinių chemijai.

Ištirpintųjų rūgščių, šarmų ir druskų stovis. Įvairiuose tirpikliuose ištirpintų medžiagų osmotinių spaudimų, užšalimo ir virimo taškų pakilimo dydžių apžvalgą teikia tokia lentelė:

Ištirpintosios medžiagos	Ištirpintos vandeny, alkoly	Ištirpintos toluole, chloroforme
Rūgštys, šarmai, druskos .	Nenormaliai	Nenormaliai
Kitos medžiagos	Normaliai	Normaliai

Iš to aiškėja, kad vanduo ir keli kiti tirpikliai turi savybę skaidyti rūgščių, šarmų ir druskų molekulas; todėl, apie šių medžiagų stovį vandeniniam tirpiny dabar galime gauti tam tikrą apibrėžtą vaizdą. Be nesuskaidytų ištirpinto junginio molekulų, tirpiny yra ir suskaidytosios jo dalelės, ir matysime, kad šie molekulų suskaidymo produktai turi tam tikras fiziškas ir

chemiškas savybes. Pirmiau vartoti tirpinių savybių aprašymai, iš tikrųjų, buvo molekulų ir jų susiskaidymo dalelių mišinio komponentų savybių aprašymai.

Laisvieji radikalai sudaro ypatingą elementų ir elementų grupių stovį. Pav., disocijuotų rūgšties tirpinių vandenilis yra laisvojo vandenilio pavidalas, kuris visai skiriasi nuo dujų vandenilio pavidalo. Pastarasis neturi rūgštaus skonio ir neveikia lakmuso. Jis labai mažai tetirpsta vandeny, priešingai — laisvasis vandenilio radikalas egzistuoja vien tik tirpiny. Kiti radikalai, kaip antai NO_3 ir SO_4, žinomi išimtinai tik ištirpintame stovyje. Svarbiausiąja šių, tirpiny esančių, radikalų ypatybe reikia pabrėžti tai, kad tirpinys turi turėti mažiausia dvi tokių radikalų rūši. Taigi, molekulinę hipotezą turime toliau vystyti, kad ir šie faktai paaiškėtų.

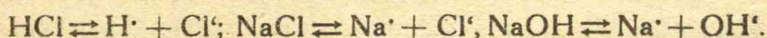
Nomenklatūra: jonų hipoteza. Dujų pavidalo vienetus esame pavadinę molekulomis (79 pusl.). Tirpiny jos **suskaidytos** į mažesnius vienetus, turinčius vieną ar daugiau atomų. Dėl priežasties, kuri bus paskiau paaiškinta, šie vienetai vadinami **jonais**; savo sudėtimi jie atitinka radikalus. Molekulų jonais skaidymosi procesas vadinasi jonų gaminimasis, arba ir jonizacija, o medžiagos, kurios skaidosi į jonus, vadinasi **jonogenai.** Kadangi jonai yra atskiros dalelės, tai jie fizišku atžvilgiu elgiasi, kaip ir molekulos. To dėliai apie m o l e k u l i n ę jono koncentraciją kalbame panašiai, kaip ir apie molekulinę ištirpintojo ar dujų pavidalo vandenilio koncentraciją.

Susiskaidęs į savus jonus junginio tirpinys vadinamas elektrolitu (žiūrėk ten). Šis terminas dažnai netiksliai taikomas pačioms rūgštims, šarmams ir druskoms, nors šios medžiagos grynos elektros nepraleidžia. Šis pavadinimas yra klaidinąs ir dėl to, kad jis riša jonizaciją su elektrolizu ir daro įspūdį, kad pastarasis procesas sukeliąs pirmąjį. Elektrolizinė jonų savybė yra tik viena iš daugelio ypatingų jų savybių, o daugumas šių savybių yra chemiškojo pobūdžio ir su elektrolizu nieko bendro neturi.

Jonų hipoteza buvo sudaryta A r r h e n i j a u s (1887) greit po Van't Hoff'o tirpinių teorijos paskelbimo.

Tenka dar pabrėžti, kad simboliais Al, Ca ir K išreikšti kiekiai — jonai — sudaro vienodus osmotinius spaudimus ir vienodai veikia užšalimo ir virimo taškus. Čia yra nauja priežastis mūsų elementų chemiškųjų kiekio vienetų (atominių svorių) išrinkimui, nes atominiai svoriai, aplamai turi šias savybes, o ekvivalentiniai svoriai jų neturi.

Jonų pusiausvyra. Jonai chemiškai skiriasi nuo molekulų, iš kurių jie susidarė; taigi, molekulos į jonus skaidymasis yra tam tikros rūšies chemiškas procesas. Iš mūsų nagrinėjimo išskiriami tie procesai, kuriuose veikia (reaguoja) vanduo (hidrolizas). Čia liečiama tik disocijacija, tai yra dvigubas ištirpintosios medžiagos skilimas. Šio proceso dvigubumas pareina nuo to, kad dalis į jonus susiskaidančių molekulų, didėjant praskiedimui, didėja, o didėjant koncentracijai, vėl mažėja, kol medžiaga, galiausiai, pasilieka molekuliniame stovy. Taigi, molekulos ir jų jonai vieni su kitais santykiuoja panašiai, kaip sudedamosios kokios nors chemiškos pusiausvyros sistėmos dalys. Todėl, tokios rūšies jonų pusiausvyros reikia taip rašyti[1] :



$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'; \ NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl', NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'.$$

Šios pusiausvyros visai tokio pat pobūdžio, kaip ir fosforo pentachlorido garų pusiausvyra (173 pusl.). Vienintelis skirtumas tėra tik tas, kad šiuo atveju tūrio atmainos sudaromos ne spaudimo padidėjimu ar sumažėjimu, o vandens pridėjimu ar sumažinimu. Tačiau jonų pusiausvyra nusistato akimirksniu,gi kitų chemiškųjų procesų pusiausvyrai pasiekti reikalingas tam tikras laikas.

Pažymėję raidėmis C_1 molekulų (molių skaičius litre), C_2 ir C_3 jonų koncentraciją, pusiausvyros konstantai, kuri šiuo atveju vadinama **disocijacijos konstanta,** gausime tokį dydį:

$$K = \frac{C_2 \times C_3}{C_1}.$$

Kai ištirpiname tiktai vieną medžiagą, kuri duoda tik du jonu, tai abiejų jonų koncentracija būtinai lygi; taigi, šiuo atveju turėsime $K = \frac{C_2^2}{C_1}$ Bet jei turime kokią nors kitą jonus gaminančią medžiagą su bendru jonu, tai C_2 skiriasi nuo C_3.

Pažvelgę į pirmiau išvestą matematišką reiškinį, įsitikiname, kad, esant dideliam disocijacijos laipsniui, C_2 ir C_3 didesni už C_1, ir dėl to K, disocijacijos konstanta, taip pat didelė. Medžiagoms, kurios menkai disocijuoja, K dydis

---

[1] Ženklai $Na^{\cdot}$,Cl' ir t. t. vartojami žymėti jonams, kurie nėra tolygūs atomams Na, Cl ir t.t. Neigiamosios liekanos ir hidroksilas žymimi brūkšniu (NO_3', OH'), o teigiamosios liekanos tašku ($H^{\cdot}$; $K^{\cdot}$).

mažas. Jei, pridėję didesnį vandens kiekį, visas koncentracijas sumažinsime, tai jos daugiau turės įtakos skaitikliui negu vardikliui. Kad visas šio reiškinio dydis liktų pastovus, jonų koncentracija, C_2 ir C_3, turi padidėti; o tai gali įvykti tik nuo nedisocijuotų molekulų C_1. Taigi mūsų formula kaip tik ir išreiškia tą faktą, kad praskiedimas padidina jonų skaidymosi laipsnį.

Bendresnis pusiausvyros santykiams reiškinys, kurį taikysime vėliau, yra toks: jei pažymėsime raide a pirmykščių molekulų skaičių, raide v — tirpinio tūrį litrais ir raide x — į jonus susiskaidžiusių molekulų skaičių, tai moliarinės koncentracijos pusiausvyroje bus:

$$C_1 = \frac{a - x}{v} \text{ r } C_2 = C_3 = \frac{x}{v}.$$

Iš jų gausime: $\left(\frac{x}{v}\right)^2 : \frac{a-x}{v} = K$, arba $\frac{x^2}{(a-x)v}$ (Ostvald'o praskiedimo dėsnis).

Pratimai:

1. Vieno nuošimčio cukraus tirpinys 14° temperatūroj sudaro 516 mm. osmotinį spaudimą. Rasti molekulinis cukraus svoris, priėmus, kad lyginamasis tirpinio svoris lygus 1.

2. Kokį dujų spaudimą sudarytų dujos, turinčios tą pačią molekulinę koncentraciją, kaip ir vieno nuošimčio cukraus tirpinys, esant 15° (102 pusl.)?

3. Koks užšalimo taško **pažeminimas,** ištirpinus 10 gr. bromo viename klg. vandens?

4. Kokie bus benzolo ir fenolo užšalimo taško pažeminimai, ištirpinus 10 gr. bromo viename klg. tirpiklio, jei nevyks chemiškoji reakcija?

5. Koks molekulinis užšalimo taško pažeminimas tirpiklio, kurio užšalimo taškas, ištirpinus 5 gr. jodo penkiuose šimtuose gr., pažeminamas 0,7°.

6. Koks cinko sulfato 5 gr. tirpinio disocijacijos laipsnis 125 gramuose vandens, jei tirpinio užšalimo taško pažeminimas lygus 0,603°? Kokia disocijuotųjų ir nedisocijuotųjų dalių koncentracija šiame tirpinyje?

7. Koks, maždaug, virimo taškas, esant 100°, prisotinto valgomosios druskos tirpinio (102 pusl.), jei 80% ištirpintosios medžiagos — disocijuoti?

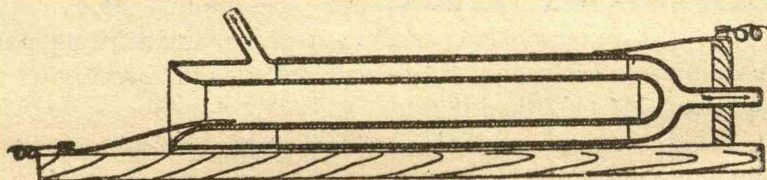
XVII SKYRIUS.

Ozonas ir vandenilio peroksidas.

1785 m. van Marum'as pastebėjo arti veikiančiosios elektros mašinos stiprų kvapą, panašų į labai atskiesto chloro kvapą. Schönbein'as (1840 m.) įrodė, kad šis kvapas kyla iš tam tikros medžiagos, kurią jis pavadino ozonu (graik. ὄζειν — kvepėti), ir jis surado visą eilę metodų ozonui pagaminti.

Ozono taip pat yra ore; viršuj jo daugiau negu žemai. Ozono atmosferoje susidaro, ultrafijoletiniams saulės spinduliams veikiant deguonį.

Ozono O_3 gaminimas. Ozonas patogiausiai gaminamas, leidžiant vadinamuosius tamsius elektros išlydžius (iškrovimus) per deguonį.



77 pieš.

Tam tikslui paruoštas aparatas (77 pieš.) susideda iš kamertono pavidalo stiklo vamzdžio, pro kurį pereina deguonis. Išorinė vamzdžio iš lauko ir vidujinė iš vidaus sienelės apdengtos alavo lapais, kurie sujungti su indukcijos aparato poliais. Maždaug 7,5% praleistojo deguonies lengvai paverčiami ozonu. Bet ir palankiausiomis aplinkybėmis šis ozono kiekis žymiai nepadidės. Siemens'o (1857 m.) ozono vamzdis susideda iš panašaus į pirmiau aprašytą stiklo aparatą, kuris statmenai pastatytas vandenį, o vidujinis vamzdis pripiltas vandens. Vietoje alavo lapo, vanduo čia praleidžia kintamąją augšto įtempimo elektros srovę, kuri įeina į vandenį per metalo vielas. Atsižvelgiant į pritaikymo tikslą, tokie Siemens'o ozono vamzdžiai jungiami lygiagrečiai arba nuosekliai. Šiuo būdu ozono gaminama labai daug (žiūrėk toliau).

Be to, ozonas susidaro daugeliu kitų būdų. Jis susidaro, sudegant vandeniliui skystame deguonyje; įkaitinta, skystam deguony įmerkta platinos viela taip pat pagamina ozoną. Einant Nernst'o ir v. Vartenberg'o tyrinėjimais, daug ozono pasigamina praskiestos sieros rūgšties elektrolizo metu. Be to, ozono susidaro, leidžiant oro srovę per automatiškai reguliuotą voltos lanką (F. Fišer'is).

Deguonis, susidarąs praskiestos sieros rūgšties elektrolizo būdu, visados turi ozono. Sieros rūgščiai veikiant metalų peroksidus, išsiskiriąs deguonis taip pat turi ozono, pav., $2BaO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2BaSO_4 + 2H_2O + O_2$. Ozono taip pat susidaro ore lėtos fosforo oksidacijos metu. Šio proceso metu, tur būt, pasigamina laikini nepastovūs deguonies junginiai. Vandenį veikiant florui, turįs 15% ozono deguonis išsiskiria.

Ozono pasigaminimas galima įsivaizduoti, atsimenant, jog laisvasis deguonies atomas susijungia su deguonies molekula. Todėl ozono visada pasigamina ten, kur dėl fiziškų veikimų arba smarkių chemiškų reakcijų susidaro laisvų deguonies atomų.

Fiziškosios ozono savybės. Ozonas yra mėlynos spalvos dujos. Jo virimo taškas guli prie — 119°. Leidžiant deguonies ir ozono mišinį pro patalpintą skystame deguonyje (— 182,5°) U pavidalo vamzdį, ozonas skystėja. Šis neskaidrus, tamsiai mėlynas ozono skystimas turi tik apie 14% deguonies, kuris galima pašalinti išgarinimo būdu. Ozonas vandeny tirpsta daug lengviau negu deguonis. 12° temperatūroj ir vienos atmosferos spaudimu 100 tūrių vandens ištirpina 50 tūrių ozono dujų. Ozono tirpumas mišinyje su deguonimi proporcingas parcijaliniam jo spaudimui (46 pusl.).

Chemiškosios ozono savybės. Ozonas palyginti, pastovus tik mišinyje su dideliu deguonies kiekiu. Todėl jo tankumas bei molekulinis svoris galima nustatyti tik netiesiogiai. Iš pradžios nustatomas mišinio litro svoris, esant 0° ir 760 mm., o paskui, absorbuojant terpentino aliejuje, jis iš dujų mišinio galima atskirti ir tokiu būdu nustatyti jo kiekis. Pav., jei vieno litro svoris lygus 1,468 gr. ir 50 cm^3. absorbuojami terpentino, tai turime deguonies 950 cm^3. Šio deguonies svoris yra $1000 : 950 = 1{,}429 : x$; $x = 1{,}361$ gr. Svorio skirtumas 1,468 — 1,361, arba 0,107, gr. sudaro 50 cm^3. ozono svorį. Taigi, esant 0° ir

760 mm., vienas litras ozono sveria 2,140 gr., taigi molekulinis jo svoris (22,4 litro svoris) lygus 47,9 gr., arba stačiai 48 gr. Todėl, ozono molekula yra O_3.

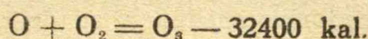
Pakaitinus ozonuotą deguonį, ozonas susiskaido maždaug 250 — 300° temperatūroj. Ozono gaminimasis — apverčiamas procesas:



$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3.$$

Nustačius šį procesą lydinčią tūrio atmainą, galima lengvai įrodyti, kad šios lygtys, pagal kurias iš trijų deguonies molekulų susidaro dvi ozono molekulos, — teisingos. Jei ozonui pasigaminant tūrio atmaina lygi 5 cm^3., tai 10 cm^3. absorbuojami terpentino. Taigi ozonas užėmė 10 cm^3. tūrį ir jis susidarė iš 15 cm^3. deguonies. Išeina, kad iš trijų tūrių deguonies susidaro du tūriai ozono.

Ozono gaminimasis vyksta su žymia šilimos absorbcija:



$$O + O_2 = O_3 - 32400 \text{ kal.}$$

Ozonas oksiduoja daug smarkiau negu deguonis. Gyvsidabris ir sidabras, kurių deguonis neveikia, ozono oksiduojami. Sidabras virsta peroksidu Ag_2O_2. Ozonui įrodyti vartojamas kalio jodido krakmolo popierius:



$$O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow O_2 + 2KOH + J_2.$$

Laisvasis jodas nudažo krakmolą tamsiai mėlyna spalva. Tačiau šios reakcijos pagalba ozonas nuo chloro ir vandenilio peroksido neatskiriamas, todėl ja galima naudotis tik nėsant šių medžiagų. Ozonas nuspalvina organiškuosius dažus, juos oksiduodamas, kaip antai indigą (palygink 182 pusl.). Ozono, kaipo stiprios oksidacijos priemonės, aktingumas aiškinamas tuo, kad jis turi žymiai daugiau energijos negu deguonis; taigi tuo atžvilgiu jis panašus į hipochloritinę rūgštį.

Ozonas oksiduoja daugiausia tik vienu iš trijų savo deguonies atomų, kaip pirmiau KJ, taip ir geležies (2) sulfatą, arsenitinę rūgštį ir t.t. Keliais atvejais, būtent: sulfitinę rūgštį ir natrio tijosulfatą, jis oksiduoja visais trimis savo deguonies atomais, o rečiau, pav., šarminį tijosulfatą ir neitralų sulfitą, jis oksiduoja dviem deguonies atomais (E. Riesenfeld'as).

Deguonis ir ozonas skirtingos medžiagos ir turi skirtingus savumus (2 pusl.). Jų tankumų skirtumas išreiškiamas simboliais O_2 ir O_3. Kitą deguonies ir ozono skirtumo išreiški-

mą matome jųjų energijos skirtume, nustatančiame skirtingąjį šiųdviejų deguonies rūšių elgimąsi chemiškuoju atžvilgiu.

Ozonas galima atskirti nuo chloro, azoto dijoksido ir kitų oksiduojančiųjų medžiagų, išskyrus vandenilio peroksidą, sušlapinus kalio jodido tirpiny raudoną lakmaus popierių. Ozono įtaka susidaręs kalio hidroksidas šį popierių nudažo mėlynai. Chloras gi, pavyzdžiui, visai kitaip veikia: $Cl_2 + 2KJ \leftarrow 2KCl + J_2$.

Paskutiniu laiku praktikoje ozonas vartojamas geriamajam vandeniui sterilizuoti. Tam vartojamieji ozono aparatai padaryti cilinderiškai ir turi vidaus elektrodus iš aliuminio ir išorinius elektrodus iš stiklo. Tam reikia apie 7000 voltų elektros įtempimo. 1 gr. ozono pagaminti iš 20 litrų deguonies reikia per valandą maždaug 15 vatų. Ozono vandens dirbtuvių, pavyzdžiui, yra Viesbaden'e, Nicoje (Nizzoje), Florencijoje, Madride, Filadelfijoje, Petrapily (Siemens'as ir Halskė). Be to, ozonas vartojamas orui valyti ir dezodoruoti didelėse patalpose, dideliuose susirinkimuose, tabako ir valgių kvapams pašalinti, atšaldymo rūmuose, kad padėtų mėsos ir kitus maisto produktus būdyti (arba konservuoti), ir, galiausiai, aliejui baltinti ir krakmolui valyti.

Pagal C. Harries'o tyrinėjimus, be O_3, egzistuojąs ir O_4, „oksozonu" vadinamas. Yra žinomi neprisotinti anglio junginiai, kurie, ozono veikiami, grupę O_3 arba ir O_4 tiesiog prijungia.

Ozonas sudaro junginius su kalio, rubidžio ir cezio hidroksidais (Baeyer'io ozono rūgšties šarmai), kurie nudažyti oranžiškai gelsva spalva. Jie labai lengvai skaidosi, pereidami į H_2O_2 darinius.

Vandenilio peroksidas (hidroperoksidas) H_2O_2.

Vandenilio peroksido pėdsakų yra lietuje ir sniege. Nedideli jo kiekiai taip pat susidaro, rūdijant drėgniems metalams.

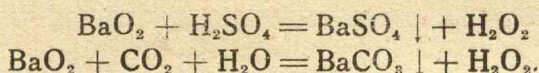
Vandenilio peroksido gaminimas. Jei natrio peroksido (žiūrėk ten) mažus kiekius pamažėl dėsime į atskiestą rūgštį, tai susidarys vandenilio peroksidas:



$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2.$$

Destiliuojant tirpinį vakuume, žemoj temperatūroj iš pradžios persivaro vanduo, paskui atskiestas H_2O_2 ir, galiausiai, labai koncentruotas H_2O_2. Praskiestiems vandenilio peroksido tirpiniams gaminti galima vartoti pigesnis bario peroksidas. Jis

veikiamas tokia rūgštimi, kuri sudaro sunkiai tirpstančią bario druską:



$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2O_2$$
$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 \downarrow + H_2O_2.$$

Bario druską nufiltravus, gaunamas visai grynas H_2O_2 tirpinys.

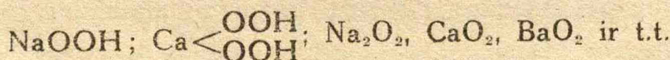
Tam galima panaudoti ir chloro vandenilio arba fosforo rūgštis. Tokiu būdu gaunamieji tirpiniai turi būti rūpestingai išvalomi.

Vandenilio peroksidas buvo atrastas Thénard'o 1818 m. Jis jį surado, veikdamas bario peroksidą rūgštimis.

100% H_2O_2 gaminimas. Gautasis grynas H_2O_2 tirpinys frakcinės destiliacijos būdu toliau koncentruojamas. Iš paskutinių vandenilio peroksidu turtingų destiliatų, turinčių apie 85% H_2O_2, stipriu atšaldymu galima iškrištolinti (iškristalizuoti) puikios gryno H_2O_2 adatos. Centrifūgos pagalba jie galima atskirti nuo pirmykščio tirpinio.

Fiziškosios savybės. Grynas H_2O_2 yra tirštas skystis, kurio lyginamasis svoris 1,46. Jo lydymosi taškas yra —0,8°; garų spaudimas, palyginti, mažas: 80° temperatūroj—apie 46 mm.

Chemiškosios savybės. Gryni koncentruoti H_2O_2 tirpiniai reaguoja į lakmų silpnai rūgščiai. Taigi, vandenilio peroksidas — silpna rūgštis. Jo vandenilio atomai gali būti pavaduojami metalais, ir tokiu būdu galime gauti dvi junginių eiles, pareinančias nuo to, ar metalais pavaduojami vienas, ar abu vandenilio atomu.



$$NaOOH;\ Ca<^{OOH}_{OOH};\ Na_2O_2,\ CaO_2,\ BaO_2\ \text{ir t.t.}$$

Be to, vandenilio atomai gali būti pavaduojami tam tikrais rūgšties radikalais, ir čia taip pat gauname dvi eiles charakteringų, vadinamųjų perrūgščių ir rūgščių peroksidų (žiūrėk ten) junginių.

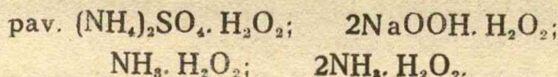
Vandenilio peroksidas gali būti įvairiomis proporcijomis maišomas su vandeniliu, alkoliu ar eteru.

Seniau buvo naudojamasi H_2O_2 tirpstamumu etere, iš atskiestų, vandeninių H_2O_2 tirpinių pagaminti labai koncentruotam H_2O_2. Reliatyvus jo

tirpumas vandeny ir etere yra 1 : 0,0596; taigi, tam reikia reliatyviai daug etero. Išgarinę etero tirpinį, gauname koncentruotą H_2O_2. Šiuos darbus atliekant, būna didelių sprogimų (etero peroksidai).

Molekulinis vandenilio peroksido svoris galima patogiai nustatyti užšalimo taško pažeminimo metodu (105 pusl.). 3,3°/₀ vandeninio tirpinio užšalimo taškas guli 2,03° žemiau grynojo vandens užšalimo taško. Išeina, kad 3,3 gram. vandenilio peroksido tūkstanty gram. vandens sudaro pažeminimą, lygų 2,03 × 96,7 : 1000, arba 0,196°. Taigi, gauti 1,89° pažeminimui, reikia 3,3 × 1,89 : 0,196, arba 31,8 gr., ir tokiu būdu surađome ieškomąjį molekulinį svorį. Formula HO atitinka molekulinį svorį 17, o H_2O_2 — 34; taigi, H_2O_2 yra teisingoji vandenilio peroksido formula.

Vandenilio peroksidą lengvai prijungia įvairūs junginiai, kaip vandenį krištolo vandens pavidalu:



pav. $(NH_4)_2SO_4 . H_2O_2$; $2NaOOH . H_2O_2$;

$NH_3 . H_2O_2$; $2NH_3 . H_2O_2$.

Technikoje gaminami natrio karbonatų arba fosfatų junginiai su vandenilio peroksidu, kurie eina į prekybą įvairiais pavadinimais.

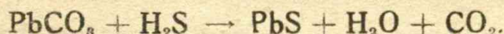
Taip pat žinomi junginiai, turį drauge vandenilio peroksido bei vandens krištolus, pav. $Na_2SO_4 . 2H_2O . H_2O_2$.

Vandenilio peroksidas daug stipresnė oksidacijos priemonė negu laisvasis deguonis. Iš jodo vandenilio jis išstumia jodą. Šia reakcija krakmolo akivaizdoje naudojamasi jodui įrodyti:



$$2HJ + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + J_2.$$

Vandenilio peroksidas sulfidus paverčia sulfatais. Tapyboje vartojami švininiai baltilai (baltintuvai) esančiu miestų ore sieros vandeniliu paverčiami juodu švino sulfidu:

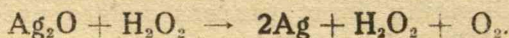


$$PbCO_3 + H_2S \rightarrow PbS + H_2O + CO_2.$$

Vandenilio peroksidas oksiduoja švino sulfidą į baltą švino sulfatą, ir, tokiu būdu, gali būti atgaivinama pirmykštė spalva. Dažytąsias organiškas medžiagas jis paverčia bespalvėmis, veikdamas visai panašiai, kaip hipochloritinė rūgštis (palygink 183 pusl.). Todėl, ir vandenilio peroksidas vartojamas šilkui, plunksnoms, plaukams ir dramblio kaului baltinti; tie

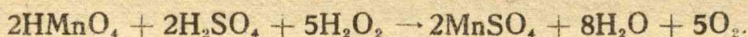
daiktai stipresnių oksidacijos priemonių būtų suardomi. Vandenilio peroksido susiskaidymo produktai, vanduo ir deguonis, visai nekenksmingi, ir todėl jis vartojamas medicinai, kaipo bakterijų naikinama priemonė.

Kaikuriais specijaliais atvejais vandenilio peroksidas turi redukuojamas (atgaivinamas) savybes. Pav., sidabro oksidą jis redukuoja į sidabrą:



$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + H_2O_2 + O_2.$$

Rūgštus kalio permanganato tirpinys vandenilio peroksido tuoj redukuojamas:

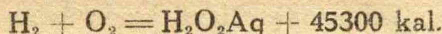


$$2HMnO_4 + 2H_2SO_4 + 5H_2O_2 \rightarrow 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Ši reakcija taikoma vandenilio peroksido kiekiui nustatyti. Biurete (žiūrėk tolėliau) išmatuojamas žinomas koncentracijos permanganato tirpinio kiekis, reikalingas vandenilio peroksidui oksiduoti. Permanganato tirpiny tamsiai purpuriškai raudonos spalvos, bet reakcijos gaminiai (produktai) bespalviai. Kai tik vandenilio peroksidas suardomas, tai kitas permanganato lašas suteikia skysčiui labai aiškią ružavą, rožinę spalvą. Iš suvartoto permanganato tūrio galima išskaičiuoti H_2O_2 kiekis. Šiuo būdu taip pat galim nustatyti visus vandenilio peroksido darinius, kurie vandeniniam tirpiny lengvai hidrolizo būdu atskelia vandenilio peroksidą, kaip antai perkarbonatus, perboratus (žiūrėk ten) ir visus metalų peroksidus.

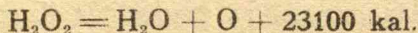
Kokybiškai maži H_2O_2 kiekiai įrodomi pasigaminimu intensyviai mėlynos perchromo rūgšties (žiūrėk ten) arba geltonos pertitano rūgšties (žiūrėk ten).

Vandenilio peroksido termochemija. Vandenilio peroksidas, gamindamasis iš laisvų elementų, išskiria šilimą:



$$H_2 + O_2 = H_2O_2Aq + 45300 \text{ kal.}$$

Todėl, vandenilio pedoksidas susidaro betarpišku elementų susijungimu. Jam besiskaidant į vandenį ir deguonį, taip pat išsiskiria šilima:



$$H_2O_2 = H_2O + O + 23100 \text{ kal.}$$

Šių dviejų išsiskyrusiųjų šilimos kiekių suma duoda tą patį rezultatą (palygink 39 pusl.), kaip ir tiesioginis vandens

pasigaminimas (68400 kal.). Naudojantis vandenilio peroksidu, kaipo oksiduojamąja priemone, išsiskiria 23100 kal. daugiau, negu kad panaudojant tam deguonį; tuo aiškinamas jo, kaipo oksidacijos priemonės, aktingumas (palyg. 182 pusl.).

Todėl, vandenilio peroksidas skaidosi savaime, eikvodamas energiją. Visai grynas vandenilio peroksidas gerai išsilaiko. Bet nedideli tam tikrų medžiagų kiekiai nepaprastai pagreitina jo skaidymąsi į vandenį ir deguonį, ypač daugelis kietų, gerai susmulkintų, medžiagų, labiausiai platina, be to, tam tikros organiškos medžiagos, kurių yra augaluose, kraujuje ir t. t. ir dėl tos jų savybės vadinamos bendru vardu „katalazai". Rūgščiame tirpiny vandenilio peroksidas pastovesnis negu šarminiame: todėl techniškame vandenilio perokside visada paliekama truputys laisvos rūgšties. Bet medicinos tikslams jis turi būti absoliučiai laisvas nuo rūgšties. Tam tikros druskos (pirofosfatai, boratai) ir ypač daugelis kitų organiškų medžiagų, netgi maži jųjų kiekiai, labai palėtina vandenilio peroksido skaidymąsi, todėl nekenksmingąsias iš jų taip pat deda į tam tikras medicinoje vartojamas vandenilio peroksido rūšis.

Peroksidai. Chemiškoji konstitucija. Mes matėme, kad vandenilio peroksido dariniai susidaro H_2O_2 vandenilio atomų pavadinimu. Du tarpusavy sujungti deguonies atomai — O_2 — yra vandenilio peroksido radikalas. Ne iš visų oksidų, turinčių du deguonies vienetu, veikiant juos rūgštimis, susidaro H_2O_2. Taip antai, Na_2O_2 ir BaO_2 gamina vandenilio peroksidą, bet MnO_2 iri PbO_2 jo neduoda. Pastarieji oksidai pagamina šių dvivalenčių elementų druskas ir deguonį arba, esant palankioms aplinkybėms, duoda keturiavalenčius šių elementų junginius, kaip antai $PbCl_4$. Baris niekada nėra keturiavalentis, ir todėl

BaO_2 struktūrinė formula yra $Ba\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$, o švino dijoksidas priešingai—turi struktūrinę formulą $Pb\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$

P e r o k s i d a i s visada vadinami tikrieji vandenilio peroksido dariniai.

Gaminimo būdai. Iš priimtos konstitucijos matome, kad peroksidai ir vandenilio peroksidas turi tam tikrais kitimais susidaryti iš m o l e k u l i n i o deguonies. Vandenilio peroksidas

susidaro tiesioginiu vandenilio ir deguonies susijungimu augštoj temperatūroj, arba ramiems elektros išlydžiams (iškrovimams) veikiant. Perkūno dujų liepsnai veikiant ledą, išlydytame vandeny galima įrodyti vandenilio peroksidas, kuris ten pasiliko dėl staigaus atšaldymo. Vandenilis, susidarąs, metalams (pav. cinkui) veikiant rūgštis, arba elektrolizo metu, sugeba deguonį redukuoti į vandenilio peroksidą. Spėjama, kad vandens susidarymas iš elementų eina per H_2O_2. Šarminiai metalai (natris, kalis), kaip ir baris, su deguonimi duoda tiesiog peroksidus (žiūrėk ten). Ypatingais vandenilio peroksido darinių gaminimo būdais tenka dar paminėti persulfato rūgšties ir peranglio rūgšties pasigaminimas elektrolizo metu.

Techniškasis gaminimas ir taikymas. Technikoje vandenilio peroksidas gaminamas iš bario peroksido ir persulfato rūgšties. Jis eina į prekybą, kaipo 3 ir daugiau% tirpinys. Grynas vandenilio peroksidas, gautas destiliacijos būdu, paprastai eina prekybai kaip 30% tirpinys. Jis vartojamas baltinti (žiūrėk 183 pusl.), perboratams (žiūrėk ten) ir kitiems peroksidams gaminti ir švariausio pavidalo vartojamas medicinai.

Vandenilio peroksidui techniškai gaminti iš pradžios ištirpinamas praskiestoje druskos rūgštyje bario peroksidas, paskui, tirpinį neitralizuojant barito vandeniu (bario hidroksidu), nusodinamas nešvarumas, geležis, aliuminis, SiO_2, ir iš švaraus tirpinio didesniu barito vandens kiekiu nusodinamas bario superoksido hidratas. Pastarasis veikiamas sieros rūgštimi, ir pagamintas $BaSO_4$ atskiriamas nuo vandenilio peroksido tirpinio.

Iš persulfato vandenilio peroksidas gaminamas, hidrolizuojant jį su sieros rūgštimi ir, paskui, destiliuojant H_2O_2 vakuume. Iš elektrolizu gauto persulfato rūgšties tirpinio vakuume galima, esant tam tikrai sieros rūgšties koncentracijai bei temperatūrai, tiesiog nudestiliuoti vandenilio peroksidas, susidaręs hidrolizo būdu iš persulfato rūgšties. Tokiu būdu, galima didelė pagaminto H_2O_2 dalis lengvai gauti kaip koncentruotas tirpinys.

Technikoje koncentruoto vandenilio peroksidui pagaminti dar veikiamas natrio peroksidas sieros arba floro rūgštimi. Pastaruoju atveju pagamintasis natrio floridas taip pat gali būti pašalintas iš H_2O_2 tirpinio, kaip netirpstąs krijolitas Na_3AlF_6.

Koncentruotą 30% vandenilio peroksido tirpinį praėjusio šimtmečio pabaigoje E. Merck'o firma pirmutinė įvedė prekybą perhidrolio pavadinimu

Pratimai:

1. Koks ozono tūris gali ištirpti 100-te cm^3 vandens 12° temperatūroj, leidžiant per jį deguonies srovę, turinčią 7,5°/₀ ozono (214 pusl.)?

2. Sustatyti anglio dijoksido lygtis bario peroksidui (217 pusl.) veikti (tam palygink lygtis 182 pusl.). Šioms dujoms tirpstant, susidaro pusiausvyros stovis: CO_2 (dujos) + H_2O ⇆ H_2CO_3 (ištirpinta).

3. Kokioj temperatūroj sušąla vandenilio peroksido 10°/₀ tirpinys (218 pusl.).

4. Sustatyti termochemiškos lygtys indigui oksiduoti ozonu (216 pusl.) ir vandenilio peroksidu.

XVIII SKYRIUS.

Elektrolizas.

Įžanga. Bandymas rodo, kad tirpiniai, kurių ištirpintos medžiagos disocijuotos, praleidžia elektros srovę ir, jai pereinant, skaidosi. Priešingai, tirpiniai, kurių osmotiniai spaudimai, užšalimo taško pažeminimai ir virimo taško pakilimai turi normalius dydžius, elektros srovės nepraleidžia. Pirmosios rūšies tirpiniai, kuriuose ištirpinti jonus sudarą junginiai, vadinasi **elektrolitai,** o elektros srovės veikimas tų junginių vadinasi **elektrolizas.** Tų pačių medžiagų tirpiniai toluole, chloroforme ir t. t. elektros nepraleidžia, elektros srovės nesuskaidomi ir nėra disocijuoti jonais. Tokios medžiagos, kaip antai cukrus, metilacetatas ir t. t., kurios neturi disocijacijos pažymių, elektros nepraleidžia, kad ir kažin kokiame tirpiklyje jas ištirpintume.

Atsiminsime, kad grynasis tirpiklis ir grynosios jame ištirpintos medžiagos pačios paprastoj temperatūroj elektros beveik visai nepraleidžia. Druskos praleidžia elektros srovę tik lydytos augštoj temperatūroj (raudonai įkaitintos). Tačiau elektros nepraleidžiančios druskos tirpinys elektros nepraleidžiančiame tirpikly, kaip antai vandeny, elektros srovę labai gerai praleidžia. Iš pradžios nagrinėsime skaidymosi reiškinius, susijusius su elektros laidumu.

Elektrolize vykstą chemiškieji kitimai. Įdėdami į kokį nors elektrolitą dvi platinos plokšteles ir sujungdami jas su elektros baterijos vielomis (pav. 66 pieš., 107 pusl.), pastebime, kad ant abiejų elektrodų susidarą produktai visada skirtingi. Jei ant elektrodų susidaro sunkiai tirpstančios dujos, tai jos galima surinkti apverstuose vamzdžiuose, pripildytuose to tirpinio.

Kietos medžiagos, kurios elektrolite netirpsta, prilimpa prie elektrodo ar iškrinta ant indo dugno nuosėdomis. Dažnai ant elektrodų išsiskiria ir tirpstančios medžiagos. Joms įrodyti tarp abiejų elektrodų patalpiname akytą (poruotą) sienelę, kad kliudytų ištirpintosios medžiagos difuzijai iš elektrodo kaimynybės, bet žymiai nepasipriešintų elektros srovei. Tai įvykdoma, paprastai, apgaubiant elektrodą akytu molio cilinderiu.

Leisdami elektros srovę pro sidabro nitrato ($AgNO_3$) tirpinį, pastebime, kad ant neigiamojo elektrodo išsiskiria metalinis sidabras, kuris ant jo nusėda, o ant teigiamojo elektrodo išsiskiria deguonis. Analizuodami tirpinį aplink abudu elektrodu, lengvai nustatysime, kad aplink teigiamąjį polį, be deguonies, pasigamino ir azoto rūgšties (HNO_3). Šį reiškinį, kad, be azoto rūgšties ir sidabro, pasigamina ir deguonies, galime išaiškinti, paprastai, spėdami, kad pirmykštės molekulos ištirpintame stovyje suskaidytos į dalis Ag ir NO_3. Elektros srovės įtaka ant vieno elektrodo išsiskiria sidabras, o NO_3 liekana, kuri viena negali egzistuoti, reaguoja į vandenį, gamindama azoto rūgštį ir deguonį: $4NO_3 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3 + O_2\uparrow$. Todėl, visą procesą galime šitaip išreikšti:

Neig. pol. Ag. $\leftarrow$ $AgNO_3$ $\rightarrow$ O_2 ir HNO_3 teig. pol.

Jei vietoje $AgNO_3$ imsime vario nitratą $Cu(NO_3)_2$, tai ant neigiamojo elektrodo susidarys raudonų metalinio vario nuosėdų, o ant teigiamojo elektrodo išsiskirs deguonis bei azoto rūgštis:

Neig. pol. Cu $\leftarrow$ $Cu(NO_3)_2$ $\rightarrow$ O_2 ir HNO_3 teig. pol.

Leidžiant elektros srovę pro kalio nitrato tirpinį, ant neigiamojo elektrodo išsiskiria vandenilis, o ant teigiamojo — deguonis. Bet lakmaus popierius rodo, kad ant neigiamojo polio yra šarmas (kalio hidroksidas KOH), o ant teigiamojo — rūgštis (azoto rūgštis), susidarę antriniais chemiškaisiais procesais. Kalio nitrato molekulos suskaidytos į K ir NO_3. Kalio vietoje išsiskiria (52 pusl.) laisvas vandenilis ir kalio hidroksidas: $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$:

Neig. pol. H_2 ir KOH $\leftarrow$ KNO_3 $\rightarrow$ O_2 ir HNO_3 teig. pol.

Mūsų išvados patvirtinamos, vartojant gyvsidabrį neigiamuoju elektrodu: čia dalis kalio tirpsta gyvsidabry. (Kalio amalgama).

Elektrolizuojant atskiestą sieros rūgštį (52 pusl.), išsiskiria vandenilis ir deguonis, ir aplink teigiamąjį elektrodą susiburia sieros rūgštis:



Neig. pol. $H_2 \leftarrow H_2SO_4 \rightarrow O_2$ ir H_2SO_4 teig. pol.

Ant neigiamojo elektrodo visos rūgštys išskiria tik vandenilį.

Druskos rūgštis elektrolizu suskaidoma į vandenilį ir chlorą (52 pusl.); antrinės reakcijos beveik nevyksta. Visų metalų chloridai, bromidai ir jodidai, nereaguoją į vandenį, duoda tokius pat paprastus rezultatus. Antriniai elektrolizo procesai labai svarbūs, nes jie dažnai sutinkami ir vartojami elektroliziniuose pramonės procesuose.

Palygindami chemiškąsias didelio elektrolitų skaičiaus savybes su tų pačių medžiagų elektrolizo rezultatais, galime lengvai nustatyti vidujinį sąryšį tarp jų. Rūgštys pasižymi vandenilio jonu, ir elektrolize ant vieno elektrodo išsiskiria **tik šita sudedamoji dalis**. Tie patys druskų elementai ir tos pačios jų elementų grupės, dėl kurių pasikeitimo įvyksta druskų reakcijos, ir atitinkamų tirpinių elektrolize turi reikšmę. Susipažinus su šiais faktais, kyla visa eilė naujų klausimų: druskos rūgšties elektrolizas, matyti, galima taip ilgai varyti, kol visas chloro vandenilio kiekis bus suskaidytas; bet, kaip pasiekia elektrodą tos dalelės, kurios toliau nuo elektrodų? Be to, kyla klausimas, kiek elektros reikia tam tikram elektrolito kiekiui suskaidyti?

Jonų judesys. Į pirmąjį pirmiau minėtų klausimų lengva atsakyti bandymo pagalba. Tam reikia tik elektrolizuoti tirpinys kokios nors medžiagos su vienu nudažytu radikalu, ir sekti nudažytosios sudedamosios dalies judėjimas į elektrodą. Praskiesto vario sulfato tirpinio užšalimo taško pažeminimas beveik dvigubai didesnis už normalųjį dydį. Kitais žodžiais tariant, jo disocijacija $CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''$ beveik visiška[1]. Mėlyna šio tirpinio spalva negali kilti iš nesuskaidytųjų $CuSO_4$ molekulų, nes vario sulfatas be vandens bespalvis. Ši spalva taip pat negali kilti iš SO_4'' jono, nes atskiestas kalio sulfatas ir atskiesta sieros rūgštis be spalvos. Antra vertus,

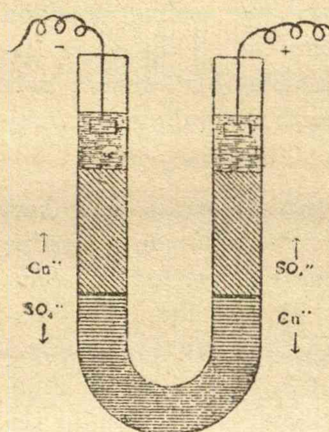
[1] Jonų valentingumas pažymimas skaičiumi viršuj pastatytų taškų ir kablių.

visi atskiestieji vario druskos tirpiniai tos pačios spalvos. Taigi, kalbamoji spalva kyla iš vario jono $Cu^{\cdot\cdot}$. Taip pat ir kalio bichromato tirpinio (žiūrėk ten) tamsiai geltona splava kyla iš Cr_2O_7'' jono. Taigi, kiekviena šių medžiagų galima pasinaudoti jonų judesiui pastebėti. —

Viena iš šių druskų ištirpinama šiltame vandeny, į kurį įdėta maždaug 5% agaragaro, ir šis mišinys įpilamas į apatinę U pavidalo vamzdžio dalį (78 pieš.). Sustingus skysčiui į tenesius (drebučius), nudažyto tirpinio pradžios stoviui žymėti į kiekvieną vamzdžio dalį įpilama po nedaugutį medžio anglio miltelių arba iš lauko prie vamzdžio prilipdomas gabaliukas popieriaus. Paskum į abu galu įpilamas bespalvio elektrolito tirpinys, pav. kalio nitrato, ir į kiekvieną galą įdedama po elektrodą. Apatinis kalio nitrato tirpinio sluogsnis turi taip pat agaragaro. Agar-agaras jonų judesiui nelabai tekliudo, o antra — jo sukliudomas kiekvienas vandeninio tirpinio tekėjimas. Kad tenesiai neišskystų elektros srovės šilimos įtaka, visas vamzdis patalpinamas ledo vandeny. Po kaikurio laiko pastebėsime, kad mėlynieji vario jonai ($Cu^{\cdot\cdot}$) juda iš teigiamojo elektrodo pusės į neigiamąjį. Atliekant šį bandymą su kalio bichromatu, geltonieji jo (Cr_2O_7'') jonai juda priešinga kryptimi. Atrodo, tarytum, visas tirpinys juda; bet faktinai (iš tikrųjų) taip nėra, nes vamzdžio turinys sustingo į tenesius. Šis reiškinys pastebimas jau po kelių minučių, leidžiant per vamzdį 110 voltų tinklo srovę, ir įjungus į grandinę 16 žvakių žibę (arba lempą).

SO_4'' jonai bespalviai ir todėl nepastebimi, bet ir jie pereina į teigiamąjį elektrodą. Tai galima lengvai įrodyti, jei teigiamojo elektrodo gale viršuj medžio anglio sluogsnio uždėsime želatinos (drebučių) sluogsnį, kuriame yra ištirpinta bario druskos. Kai tik SO_4'' jonai įsiskverbia į šį sluogsnį, tuoj pradeda iškristi bario sulfatas, ir sluogsnis drumsčiasi. Tokiu pat būdu galima demonstruoti (parodyti) ir kitų jonų judesiai.

Iš to matome,kad elektrolizas nėra reiškinys,vykstąs tik aplink elektrodus,o kad visa disocijuotoji ištirpintosios medžiagos dalis juda.Dėl šio savo įstabaus **judesio** (vieno ar kito elektrodo link) savybės jonai ir gavo savo pavadinimą (graik. ἰών einąs, keliaująs). Šis terminas F a r a d a y'o pirmiausia buvo taikomas medžiagoms, išsiskiriančioms ant elektrodų.



78 pieš.

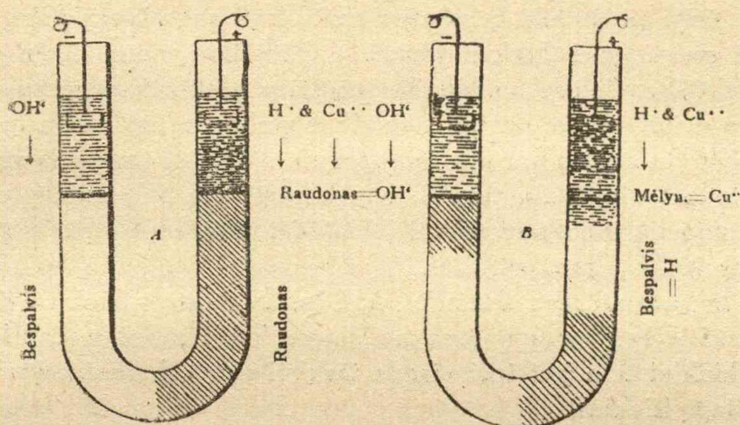
Reliatyvusis įvairių jonų judėjimo greitumas. Reliatyvieji įvairių jonų keliavimo greitumai lengvai gali būti nustatomi bandant. Vario jonai ($Cu^{··}$), nepareidami nuo anijono, su kuriuo sujungti, visada juda tuo pačiu greitumu. Jonų keliavimo greitumas faktinai yra individuali jų savybė ir nepareina nuo kitų jonų prigimties, kurie dar gali būti tirpiny (Kohlrausch'as). Augant srovės jėgai, jonų judėjimo greitis didėja. Esant lygioms sąlygoms, reliatyvūs daugumo jonų (238 pusl.) judėjimo greičiai (t r a n s p o r t o s k a i č i a i, H i t t o r f a s) nelabai tesiskiria. Iš visų jonų vandenilio jonas turi didžiausią greitumą; jam yra artimiausias hidroksilo jono (OH') greitumas.

Absoliutiški greitumai, kuriais šie jonai faktinai juda atskiestuose tirpiniuose 18° temperatūroj ir potencijalų skirtumo 1 volto tarp elektrodų 1 cm. atstumo, išreikšti cm-ais per valandą, yra tokie:

$K^{·}$ 2,05; $Cl^{·}$ 2,12; $Cu^{··}$ 1,6; $H^{·}$ 10,8; $OH^{·}$ 5,6.

Reliatyvus įvairių jonų judėjimo greitumas pagal A. A. N o y e s'ą gali būti įrodomas bandymu, kuriam vartojamas vamzdis savo įrengimu atitinkąs pirmiau aprašytą U pavidalo vamzdį (79 A pieš. rodo vamzdį prieš pradedant veikti elektros srovei, o 79 B pieš. vaizduoja srovės sužadintas atmainas, po kaikurio laiko); vamzdis pripildomas iš dalies agar-agaro emulsijos, į kurią įdėta kalio chlorido ir fenolftalejino (žiūrėk indikatorių). Dešinėj pusėj įdėti keli kalio hidroksido lašai, kad emulsija nusidažytų raudonai, o kairiajame gale — keli chloro vandenilio lašai, ir mišinys jame nenudažytas. Viršuj malkų anglio sluogsnio dešiniajame gale yra chloro vandenilio rūgšties ir vario chlorido mišinys (tai yra H' ir $Cu^{··}$), o kairiajam gale kalio hidroksido tirpinys (tai yra OH'). Teigiamasis elektrodas yra dešinėj, o neigiamasis — kairėj. H' ir Cu˙ jonai varomi nuo teigiamojo elektrodo į neigiamąjį, o OH' jonai juda priešinga kryptimi. H' jonų judesys pastebimas raudonos spalvos nykimu, $Cu^{··}$ jonų judesys — mėlynojo sluogsnio plitimu, o OH' judesys — raudonai nudažyto sluogsnio[1] susidarymu kairiajam gale Tuo tarpu, kai H' jonai persikelia $5^1/_2$ cm, $Cu^{··}$ jonai juda 1 cm, o OH' jonai — maždaug $2^1/_2$ cm. Šie atstumai yra matas reliatyviam jųjų judesio greičiui.

[1] Šarmų OH' jonai nudažo bespalvius fenolftalejino tirpinius raudonai, o rūgščių H' jonai nuspalvina šį raudoną fenolftalejino tirpinį (žiūrėk indikatorių).



79 pieš.

Faraday'o dėsniai. Pažinę, kad elektrolizo elektros srovės įtaka susidaro mažiausia d u s k i r t i n g i susiskaidymo produktai, užsiduodame sau klausimą, ar yra koks nors sąryšis tarp elektrolizo produktų kiekių. Kiekiniai elektroliziniai bandymai rodo, kad lygūs elektros kiekiai išskiria lygius tos pačios medžiagos kiekius.

Pirmoji Faraday'o dėsnio dalis sako: elektrolizo metu išsiskyrusios medžiagos kiekis proporcingas praėjusios pro elementą elektros kiekiui.

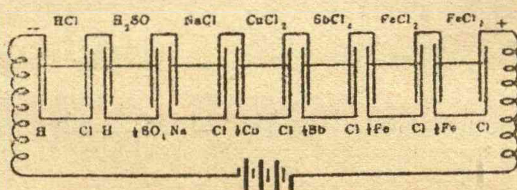
Lygūs elektros kiekiai iš įvairių rūgščių išskiria lygius vandenilio kiekius. Šis dėsnis yra teisingas nepareinamai nuo laiko, reikalingo duotajam elektros kiekiui pereiti; jis taip pat galioja, nepareinamai nuo betkurios rūgšties atskiedimo (koncentracijos) ir temperatūros. Tas pats elektros kiekis, kuris suskaido vieną molį sieros rūgšties, chloro vandenilio rūgšties suskaidys du moliu. Visai tokiu pat būdu iš natrio chlorido (NaCl), vario (2) chlorido ($CuCl_2$), stibio (3) chlorido ($SbCl_3$), geležies (2) chlorido ($FeCl_2$) ir geležies (3) chlorido ($FeCl_3$) tirpinių vienodai stiprios srovės tuo pačiu laiku išskiria lygius chloro kiekius.

Geriau susipažinus su šiuo faktu, mums bus aišku, kad tuo tarpu, kai ant vieno elektrodo atsipalaiduoja 1 gr. vandenilio, ant antrojo elektrodo išsiskiria vienas ekvivalentas chloro arba vienas ekvivalentas SO_4 (t. y. $^1/_2$ SO_4).

Taigi šie ir kiti bandymai rodo, kad ant abiejų polių išskirti medžiagos kiekiai visada chemiškai viens kitam ekvivalentiški. Chloro vandenilio rūgšties elektrolizo metu susidaro 1,008 gr. vandenilio ant vieno polio, ir tuo pačiu metu — 35,46 gr. chloro ant antrojo. Išskiriant 63,6 gr. vario iš vario sulfato ant vieno elektrodo, susidaro 96 gr. SO_4 ant antrojo elektrodo, kurie, reaguodami į vandenį sudaro 16 gr. deguonies ir 98 gr. sieros rūgšties.

Ir kadangi mes matėme, kad lygūs elektros kiekiai visada išskiria lygius tos pačios medžiagos kiekius, tai lygūs elektros kiekiai taip pat turi visada išskirti ekvivalentinius įvairių medžiagų kiekius.

Norint praleisti lygų elektros kiekį pro vieną eilę elementų, jie sujungiami nuosekliai; esant tokioms sąlygoms, visa srovės grandine eis vienodas elektros kiekis.



80 pieš.

Taigi, mūsų bandyme tuo pačiu laiku, kuriuo atsipalaiduoja 1,008 gr. vandenilio, išsiskiria vienas ekvivalentas chloro, vienas ekvivalentas SO_4 (t. y. $\frac{1}{2}SO_4$), taip pat ir 23 gr. Na, $\frac{1}{2} \times 63{,}6$ gr. vario, $\frac{1}{3} \times 120$ gr. stibio ir iš dvivalentinės geležies druskos — $\frac{1}{2} \times 56$ gr. geležies, o iš trivalentės geležies druskos — $\frac{1}{3} \times 56$ gr. geležies.

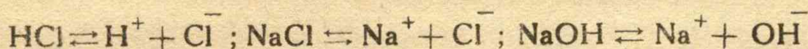
Antroji Faraday'o dėsnio dalis sako, **kad lygūs elektros kiekiai išskiria chemiškai ekvivalentiškus jonų kiekius.**

Jonų hipoteza. Svarbiausieji elektrolizinio laidumo faktai jau mūsų aprašyti, ir dabar mūsų uždavinys bus išaiškinti atominė ir molekulinė hipoteza, t. y. ji smulkiai aprašyti. Mes turime išaiškinti dvi ypatingas savybes:

Kuo galima išaiškinti ta aplinkybė, kad, sumaišius du nelaidininku, susidaro elektrą praleidžiąs tirpinys? Tirpiklis yra nelaidininkas, o nors jonai susidėtų iš elektrą leidžiančios masės, jie padalyti skystyje nepriklausomomis dalelėmis ir elektros srovei vis dėlto nesuteiktų nepertraukiamo kelio. Tai mums bus aišku, jei atsiminsime, kad nors skystas gyvsidabris labai

geras laidininkas, tačiau jo garai, nors ir susidedą iš elektrą leidžiančių dalelių, srovės nepraleidžia.

Be to, tirpinio laidumas surištas su tuo faktu, kad pirmykštės ištirpintos medžiagos molekulos tirpiklio suskaidytos į mažesnes daleles, susidedančias iš vieno arba kelių atomų. Kaip galima išsiaiškinti tai, kad šios ypatingos rūšies submolekulos pritraukiamos įdėtų į skystį elektros prikrauktų (įlydytų) plokštelių, tuo tarpu, kai, pav., ištirpinto cukraus molekulos jų nepritraukiamos? Į antrą klausimą lengva atsakyti. Elektros prikrautų plokštelių, matyti, pritraukiamos tik tokios medžiagos, *kurios pačios jau turi elektros*. Tie faktai leidžia mums spėti, kad disocijuojančios tirpany medžiagos **susiskaido į tam tikros rūšies elektros prikrautas molekulas**. Kadangi pats tirpinys neturi krovinio (elektrai neitralus), tai jame, tur būt, susidaro lygūs teigiamosios ir neigiamosios elektros kiekiai.



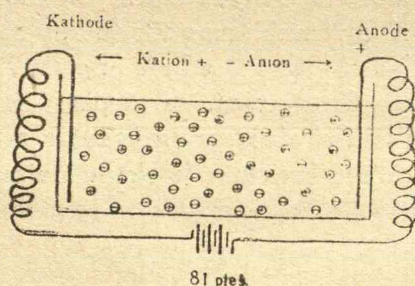
$$HCl \rightleftarrows H^{+} + Cl^{-} \; ; \; NaCl \rightleftarrows Na^{+} + Cl^{-} \; ; \; NaOH \rightleftarrows Na^{+} + OH^{-}$$

Nors iš karto šis spėliojimas rodosi keistas, bet praktiškai jam beveik nieko negalima prikišti. Jog tuo esame radę atsakymą į abu mūsų klausimu, tai tenka dar įrodyti.

Elementas yra mašina, kurios du poliai arba su jais sujungtos vielos laikosi pastovaus potencijalų skirtumo. Pav., akumuliatoriaus polių potencijalų skirtumas yra du voltai. Kai vielos tarpusavy sujungiamos, elektrodai tuoj išsikrauja (išsilydina), bet elementas gamina vis naujus elektros kiekius, ir todėl potencijalų skirtumas vis palaikomas. Lengvai galima numatyti, kas atsitiks, kai į skystį, kuriame yra daug plaukiojančių mažų *elektra apkrautų* dalelių, įmerksime dvi plokšteles, iš kurių viena elemento laikoma ant tam tikro teigiamojo potencijalo, o antroji — ant tam tikro neigiamojo potencijalo.

81 pieš. parodome apie dalelių sistėmos savybes, kaip mes jas įsivaizduojame. Elektrodai pažymimi ženklais — (minus) ir + (plius). Neigiamai apkrautoji plokštelė pritraukia visas inde esančias teigiamąsias daleles ir nors šios dalelės nuolatos netaisyklingai juda, tačiau jos visos artėja į neigiamąjį elektrodą. Priešingai, neigiamai apkrautosios dalelės šio elektrodo nustumiamos, o teigiamojo elektrodo pritraukiamos; jos

juda priešingąja kryptimi. Netoli kiekvieno elektrodo esančios dalelės nustoja savo elektros krovinio (kraujos) ir tokiu būdu pereina į paprastąjį elementarinį stovį. Jonai nuolat ima elektrą iš priešingai apkrautųjų elektrodų, o elementas vis gamina elektrą, ir tuo būdu vielose eina nepertraukiama srovė. Teigiamai ir neigiamai apkrautosios dalelės skystyje nuolat juda priešingomis kryptimis; tokiu būdu susidaro elektros srovė ir skystyje; tai galima lengvai įrodyti išoriniais veikimais. Pav., magneto adata nusikreipia, priartinta prie vielos, kuria eina srovė taip pat atsitiks, ir kai ji bus laikoma viršuj elektrolito tarp abiejų elektrodų. Tokiu būdu išsitarimas „**elektros srovė**" tenka suprasti tik įsivaizduojant, nes faktinai vyksta elektros p e r n e š i m a s (konvekcija). Sistėma einąs elektros kiekis kiekviename skersiniame pjūvyje lygus, nepareinamai nuo to, ar pjūvis eina per vielą, ar per elektrolitą, ar per srovės gaminamą elementą. Jonams nykstant, nedisocijuotosios molekulos gamina naujus jonus, kaip yra kiekvienoj chemiškosios pusiausvyros sistėmoj. Jei, galiausiai, procesą varysime gana ilgai ir priimsime, kad išsiskyrusios medžiagos netirpsta, tai elektrolitas visai liks be ištirpintos jame medžiagos.



81 pieš.

Priekaištai šiai hipotėzai. Jau pirmiau (229 pusl.) kilo klausimas, kaip galima įsivaizduoti ta aplinkybė, kad, pav., natrio jonai gali egzistuoti vandeny, nereaguodami į jį, kaip atsitinka su metaliniu natriu. Į tai galima atsakyti, kad natrio jonai natrio chlorido tirpiny n ė r a metalinis natris. Jie neša didelius elektros kiekius. Jonai turi daug mažiau chemiškosios energijos negu elementarinis (laisvasis) natris, kaip tai rodo matavimai. Bet mes esame matę, kad medžiagos savybės nustatomos jose esančia energija ir savo medžiagiška prigimtimi. Metalinis natris ir natrio jonas visai skirtingos medžiagos.

Esame įpratę chloro vandenilį ir valgomąją druską laikyti nepaprastai pastoviais junginiais, ir todėl negalime tikėti,

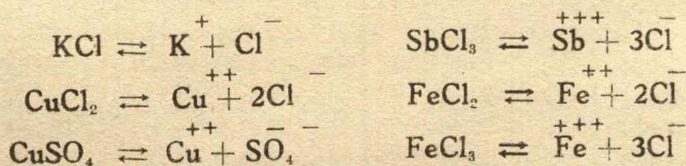
kad kaip tik šitokie junginiai, ištirpinti vandeny, labai stipriai disocijuoja.

Kodėl jonai nesijungia atitinkamai jųjų krovinių pritraukiamajai jėgai? Atsakant į tai, tenka priminti, kad jie faktinai jungiasi į molekulas, bet, antra vertus, molekulos vėl skaidosi, ir tokiu būdu santykis tarp jonų ir molekulų lieka toks pat.

Galiausiai, gali atrodyti prieštaraująs patyrimui spėliojimas, kad medžiagos vandeny gali palaikyti augštus krovinius. Bet nereikia pamiršti, kad grynas vanduo, atskiriąs jonus vieną nuo kito, visai nepraleidžia elektros. Oro drėgmė, kuria apsitraukia stiklas ir pasidaro elektros laidininku, nėra grynas vanduo, bet tirpinys, atskiestas angliarūgštės ir sudedamųjų stiklo dalių. Krovinys elektroliziniu būdu pernešamas esančių jonų, bet pati drėgmė nėra laidininkas.

Elektros kroviniai jonuose. Chloro vandenilio rūgšties elektrolizo metu atsipalaiduoja vienas atominis svoris chloro (35,46 dalys) ir vienas atominis svoris vandenilio (1,008 dalys), ir tirpinys pasilieka elektriškai neitralus; iš to išeina, kad vandenilio ir chloro jonai turi lygius krovinius (įlydžius). Kadangi tai tinka ir vienam atominiam svoriui vario (63,6 dalys) bei dviem atominiams svoriams chloro (70,92 dalys) vario (2) chloride, tad galima padaryti išvada, kad vario jonas dvigubai apkrautas. Stibio jonai turi tris krovinius. Geležies jonai geležies (2) ir geležies (3) druskose skiriasi tuo, kad pirmieji neša dvigubą, o antrieji trigubą vandenilio arba chloro jonų krovinį. Suvedę augščiau išdėstytus faktus, galime pasakyti, kad **vienavalenčiai jonai turi vienodą elektros kiekį, o kiti jonai, proporcingai jų valentingumui, turi savyje didesnius jos kiekius.** Ši taisyklė paprastai yra kitos rūšies išreiškimas Faraday'o dėsnio, kuris, tokiu būdu, sujungiamas su jonų hipoteza.

Lygtyse, kuriose yra jonai, skaičius + ir — krovinių visada turi būti lygus:



$$KCl \rightleftarrows \overset{+}{K} + \overset{-}{Cl} \qquad SbCl_3 \rightleftarrows \overset{+++}{Sb} + 3\overset{-}{Cl}$$

$$CuCl_2 \rightleftarrows \overset{++}{Cu} + 2\overset{-}{Cl} \qquad FeCl_2 \rightleftarrows \overset{++}{Fe} + 2\overset{-}{Cl}$$

$$CuSO_4 \rightleftarrows \overset{++}{Cu} + \overset{--}{SO_4} \qquad FeCl_3 \rightleftarrows \overset{+++}{Fe} + 3\overset{-}{Cl}$$

Jono perėjimas į elementarinį stovį išreiškiamas šitaip:



$$\overset{+}{K} + \ominus \rightarrow K \qquad 2\overset{-}{Cl} + 2 \oplus \rightarrow Cl_2.$$

Čia ženklai $\oplus$ ir $\ominus$ reiškia vienetų kiekius teigiamosios ir neigiamosios elektros, įteikiamos srovės versmės elemento elektrodams ir sunaikinamos priešingųjų jonų krovinių (įlydžių, arba kraujų).

Čia tutime visišką sutapimą elektros kiekio ir chemiško valentingumo medžiagos, kuri jo išskiriama. Jei elektros srovė eina nuosekliai per visą elementų eilę (228 pusl.), tai kiekviename elemente iškraujamas atitinkamas atomų skaičius. Kiekvienam atomui stibio, atsipalaiduojančio viename elemente, tuo pačiu metu atsipalaiduoja trys atomai chloro, trys atomai vandenilio ir vienas atomas trivalentės geležies. O dviem atomams trivalentės geležies išsiskiria trys atomai dvivalentės geležies ir trys atomai dvivalenčio vario. Tie patys taisyklingumai, žinoma, pasireiškia ir elemente, kuriame srovė pagaminama.

Išvada ir nomenklatūra. Jonai gali būti apibrėžiami kaipo atomai arba atomų grupės, sujungtos su teigiamais arba neigiamais elektros kroviniais ir susidarančios jonogeno disocijacija tirpikly, pav. vandeny.

Iš kiekvienos molekulos susidaro dvi jonų rūšys su priešingais kroviniais. Šiedvi rūšys sudaro visai skirtingas ir viena nuo kitos nepareinančias medžiagas, bet abipusio jų krovinių pritraukimo dėka, jos viena nuo antros neatsiskiria difuzijos būdu. Jonų stovyje medžiagos turi visai kitas savybes negu neištirpintame stovyje. Taigi elektros krovinys visai pakeičia medžiagines savybes. Taip antai, žinome dvi vandenilio rūšis, molekulinį vandenilį dujų pavidalo (H_2) ir vandenilio joną ($H^{\cdot}$), kurių savybės skirtingos:

Simbolis	Pavadinimas	Junginių anijonas	Simbolis	Pavadinimas	Druskų katijonas
SO_4''	Sulfato jonas	Sulfatų	$Na^{\cdot}$	Natrio jonas	Natrio
SO_3''	Sulfito jonas	Sulfitų	$Ca^{\cdot\cdot}$	Kalcio jonas	Kalcio
ClO_4'	Perchlorato jonas	Perchloratų	$Cu^{\cdot\cdot}$	Vario (2) jonas	Dvivalentis varis
ClO_3'	Chlorato jonas	Chloratų	$K^{\cdot}$	Kalio jonas	Kalio
Cl'	Chloro jonas	Chloridų	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Geležies (3) jonas	Trivalentė geležis
S''	Sulfido jonas	Sulfidų	$NH_4^{\cdot}$	(Amonio jonas)	Amonio
NO_3'	Nitrato jonas	Nitratų	$Fe^{\cdot\cdot}$	Geležies (2) jonas	Dvivalentė geležis
OH'	Hidroksilo jonas	Hidroksidų (bazių)	$H^{\cdot}$	Vandenilio jonas	Vandenilio (rūgščių).

Užuot žymėjus krovinius ženklais + ir —, pastatytais viršuj cheminių simbolių, naudojamasi patogesniu, labiau suprantamu rašymo būdu: $H^{\cdot}$, Cl', $Cu^{\cdot\cdot}$, SO_4'', $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$.

Faraday'as teigiamosios srovės kryptimi keliaujančius jonus pavadino **katijonais** (graik. κατά — žemyn), taigi, pav., $H^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$. Katijonus sudaro **metaliniai elementai** arba elementų grupės, turinčios metalo reikšmę. Neigiamasis elektrodas (graik. ὁδός — kelias), ant kurio jie išsiskiria, vadinamas **katodu** (graik. ἡ κάθοδος — kelias [srovė] žemyn). Dalelės, judančios neigiamosios srovės kryptimi, priešingai teigiamajai srovei, vadinamos **anijonais**. (graik. ἀνά — aukštyn). Šios rūšies jonai yra Cl', NO_3', SO_4'', MnO_4'. Daugiausia tai jonai metalojidų ir jų deguonies junginių (kurie pasireiškia kaipo rūgščių liekanos). Jie atsipalaiduoja ant teigiamo elektrodo, kuris dėl to ir vadinasi anodas (graik. ἡ ἄνοδος — kelias [srovė] augštyn).

Chemikai skiria **teigiamuosius elementus** nuo **neigiamųjų** (metalai ir metalojidai, palyg. 73 pusl.) net ir tuo atveju, kai elektros santykių nepaisoma.

Elektrolize dalyvaują elektros kiekiai. Elektros kiekio vienetu yra **kulonas**: kad atsipalaiduotų 1,008 gr. vandenilio, srovės grandine turi eiti 96540 kulonų, kitais žodžiais sakant, 1 gr. vandenilio jonų ($H^{\cdot}$) perneša šitą elektros kiekį. Ekvivalentiniai kitų jonų kiekiai, pav. 108 gr. sidabro jonų ($Ag^{\cdot}$) ir $\frac{96}{2}$ gr. sulfato jonų (SO_4'') perneša tą patį elektros kiekį. Elektros kiekio vienetui pernešti reikia $\frac{1}{96540}$ gr. vandenilio arba $\frac{108}{96540}$ gr. sidabro, ir šie kiekiai išskiriami tuo pačiu metu.

Iš to matyti, kad sidabro arba vario išskyrimu galima naudotis kaip priemone elektros kiekiams matuoti. Neigiamojo elektrodo elemento svorio padidėjimas šiuo atveju, vadinamasis **voltametras**, yra matas elektros kiekiui, perėjusiam srovės grandine.

Paprastai vietoje elektros kiekių kalbama apie **srovės jėgą**. Kai grandine pereina per sekundą vienas kulonas, tai tokios srovės jėga lygi vienam **amperui**. Tokia srovė per sekundą išskiria $\frac{1}{96540}$ gr. vandenilio arba $\frac{108}{96540}$ gr. sidabro. Srovė, išskirianti dvigubą kiekį, yra dviejų amperų jėgos.

Taigi, išskirti 1-nam gr. vandenilio (maždaug 11 litrų) arba 108 gr. sidabro, arba 48 gr. sulfato jonų, reikia vieno ampero srovei 96540 sekundų, arba 26 valandų ir 49 minučių. Penkių amperų srovei užtektų 5-syk mažiau laiko.

Elektros energija, reikalinga įvairiems junginiams suskaidyti. Chemiškų junginių pastovumo laipsnis labai įvairus; šis faktas pasireiškia tuo, kad jiems suskaidyti reikalingas energijos kiekis taip pat labai įvairus. Pav., chloro vandenilis labai pastovus junginys, o jodo vandenilis, priešingai, skaidosi lengvai. Vandeniniam šių junginių tirpiny ekvivalentiniams kiekiams suskaidyti reikia atitinkamai 39300 ir 13100 kalorijų. Elektros kiekis abiem atvejais vienodas (96540 kulonų), bet, vis dėlto, elektrolizui reikalingi visai skirtingi energijos kiekiai.

Vandens srovėse energija išreiškiama sandauga pereinančio per tam tikrą skersinį pjūvį vandens kiekio ir toje vietoje esančio hidrostatinio spaudimo. Esant žemam hidrostatiniam spaudimui, vanduo negali atlikti didelio darbo, net kai jo būna labai daug. Panašiai, **elektros energija išreiškiama sandauga srovės jėgos** (arba per laiko vienetą pereinančio elektros kiekio) **ir elektrovaros jėgos.** Ši pastaroji atitinka spaudimą, ir nustatoma potencijalų skirtumu dviejų taškų, tarp kurių energija suvartojama.

Pirmiau (228 pusl.) aprašytų nuosekliai sujungtų elementų eilėje per kiekvieną elementą eina toks pats elektros kiekis; bet elektrovaros jėga padalyta atskiriems elementams, suvartotos kiekviename atskirame elemente energijos santykiu. Todėl, voltmetras ir rodo įvairius potencijalų skirtumus tarp atskiro elemento (arba baterijos) polių.

Vaizdų pavyzdį šiems santykiams sudaro vagonėlių sistėma, elektros kabeliu judinama. Visi vagonėliai juda vienodu greitumu; bet kai keleivių skaičius vagonėliuose skirtingas, tai vagonėliai ima iš kabelio įvairius energijos kiekius.

Iš to išeina, kad kiekvienam elektrolitui suskaidyti reikia tam tikro elektrovaros jėgos minimumo, kuris kiekvienam elektrolitui nevienodas. Faktinai taip ir yra. Sieros rūgščiai suskaidyti reikia elektrovaros jėgos mažiausia 1,92 volto, chloro vandenilio rūgščiai — 1,41 volto, jodo vandenilio rūgščiai — 0,53 volto, cinko sulfatui — 2,7 volto, ir sidabro nitratui — 0,70

0,70 volto. Jei taikoma srovė, kurios elektrovaros jėga žemesnė už tuos minimumo dydžius, tai elektros srovė nutrūksta.

Poliarizacija. Jei elektrodų medžiaga vartosime metalą, kuris elektrolizo produktų neveikiamas, pav. platiną, tai elektrolizo produktai susiburs ant elektrodų ir sužadins priešingos krypties srovę. Tada sakoma, kad elementas poliarizuotas. Pav., jei trumpą laiką elektrolizuojama chloro vandenilio rūgštis, tai tokia priešinga srovė sužadinama okliuduotų (prilipusių) ant elektrodų dujų,vandenilio ir chloro.Jei srovė bus pertraukta, tai elementas trumpam laikui pats taps srovės šaltiniu, nes vandenilis ir chloras vėl pereina į jonų stovį (gamindami chloro vandenilio rūgštį), ir tuo pačiu metu išsiskiria energija. Norint pergalėti šią priešingą srovę ir neleisti iš naujo susidariusiems produktams susijungti, reikia tam tikros elektrovaros jėgos minimumo (šiuo atveju 1,41 volto).

Elementai galima ir taip sustatyti,kad jie nesipoliarizuotų Pav., vario sulfato elektrolizas tarp v a r i o elektrodų yra procesas, vykstąs be poliarizacijos: ant vieno elektrodo nusėda varis, o ant kito elektrodo varis SO_4'' jonų įtaka tirpsta taip, kad elektrolitas pasilieka savo pirmyštėj sudėty. Taigi, visas procesas pasireiškia tuo, kad varis pernešamas iš vieno polio į kitą. Tokiame elemente elektrolizui nereikia tam tikros elektrovaros jėgos minimumo,nes čia netenka pergalėti poliarizacijos srovės. Net ir silpniausia elektros srovė sužadina nepertraukiamą, kad ir lėtą, chemišką kitimą.

Šis reiškinys labai įdomus, nes jis mums rodo, kad elektrolizo procesas pats daug energijos nesuvartoja.Jei iš elektrodų molekulos būtų tuoj pašalinamos,vadinas,jei nereikėtų pergalėti priešingos jėgos, norint jas atskirti, tai visiems elektroliziniams procesams palaikyti reikėtų elektrovaros jėgos minimumo. Šis faktas svarbus, nes jis patvirtina dabar vyraujančią pažiūrą apie tirpinių teoriją. Einant šia teorija, jonai vandeny jau iš anksto pagaminti, jų buvimas su elektros srove nieko bendro neturi. Vienintelis elektros vaidmuo, elektrolizuojant **tirpiny,** pasireiškia tuo, jog ji verčia jonus vykti priešingomis kryptimis. Bet šiam procesui suvartojami tik nedideli energijos kiekiai: tereikia pergalėti judančių jonų trynimasis.

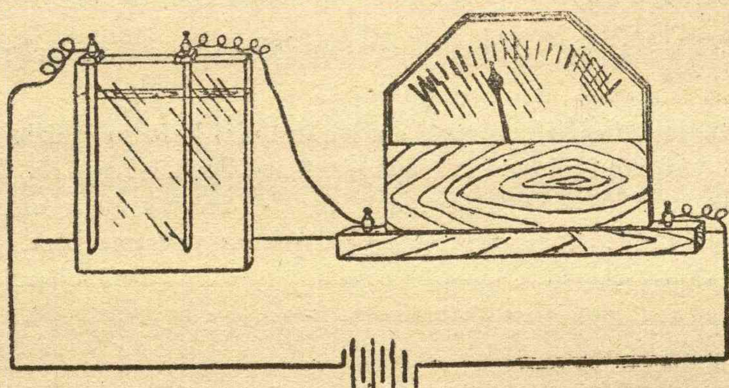
Elektros laidumas. Ekvimolekulinių įvairių medžiagų tirpinių elektros laidumas vienodomis aplinkybėmis pareina nuo

disocijacijos laipsnio, nuo judesio ir valentingumo jonų. Kai palyginame ekvivalentinius kiekius vietoje ekvimolekulinių, tai antrasis minėtųjų veiksnių atkrinta. Labai stipriai disocijuotos rūgštys geriausi laidininkai, nes jos atskelia labai didelį judrų vandenilio jonų kiekį. Po jų eina stipriai jonizuoti šarmai, kaip antai kalio ir natrio hidroksidai. Geriausieji gi druskų laidininkai žymiai atsilieka, nors jie dažnai taip stipriai disocijuoti, kaip ir laidžiausios (geriausiai leidžiančios) rūgštys ar šarmai, bet jų jonai juda lėčiau negu vandenilio bei hidroksilo jonai. Koncentruoti tirpiniai, palyginti su ištirpintųjų molekulų skaičiumi, blogi laidininkai, nes tik disocijuotoji ištirpintosios medžiagos dalis praleidžia srovę (228 pusl.).

Paprastai matuojamas tas pasipriešinimas, kurį laidininkas teikia elektros srovei pereiti. Tačiau aišku, kad mūsų tikslui verčiau žinoti atvirkštinis pasipriešinimo dydis, vadinamasis **elektros laidumas.** Ekvivalentiniu laidumu vadinamas laidumas tirpinio gramekvivalento vandeny ištirpinto junginio, esančio elektrolizo inde,kuriame priešingosios sienelės 1 cm. atstu viena nuo kitos sudaro elektrodus.Kadangi vanduo nėra laidininkas, tai esančio tarp elektrodų tirpinio laidumas yra matas ištirpintos medžiagos sugebėjimui srovę praleisti. Jonų judesys nepareina nuo koncentracijos, todėl pasireiškianti dėl atskiedimo laidumo atmaina pareina tiktai nuo skaičiaus jonų, pernešančių elektrą. Todėl, tos pačios medžiagos tirpinių laidumas, esant įvairioms koncentracijoms, turi būti proporcingas jos disocijacijos laipsniui.

Šiam principui iliustruoti gali padėti elektrolizinis indas, sujungtas su ampermetru[1] (82 pieš.). Elektrodais čia yra ilgos vario plokštelės, esančios 10 arba 15 cm. atstu viena nuo kitos. Jei į elementą įpilsime gryno vandens, tai ampermetras nerodys jokio srovės perėjimo. Jei vandenį pakeisime koncentruota druskos rūgštimi, tai ampermetro rodyklės pakrypimas rodys srovės perėjimą. Reikėtų manyti, kad druskos rūgšties laidumas, nuosekliai atskiedus vandeniu, nesikeičia, nes chemiškojo junginio kiekis tarp elektrodų lieka tas pats. Rūgšties tūrio vieneto laidumas, vadinamasis **lyginamasis laidumas,** nors ir mažėja, bet užtat didėja srovę leidžiąs skerspjūvis, taigi įvyksta išsilyginimas. Tačiau faktinai tirpinio laidumas

[1] Šiems bandymams naudojamasi mažo pasipriešinimo, 0,5 — 1 Ω (omų) ampermetru ir, kaipo srovės šaltinio, pakanka keleto akumuliatorių.



82 pieš.

didėja. Iš pradžių ampermetro rodyklė pakrypsta labai greit, o paskui atskiedimo įtaka mažiau tepasireiškia[1].

Ir vario monochlorido tirpinys su didėjančiu atskiedimu geriau praleidžia srovę. Be to, šiuo atveju pastebima, kad žaliasis skystis, kurį paėmėme, pamažu mėlynuoja; tai atitinka vario chlorido molekulų disocijaciją. Tirpinys gauna vario (2) jonų spalvą. Kai tirpinys pasidaro visai mėlynas, laidumas, toliau atskiedžiant, mažai tedidėja.

Laidumo maksimumas bus atsiektas tada, kai visas ištirpintasis kiekis pereis į jonų stovį. Teoriškai šis maksimumas atsiekiamas tik be galo atskiestu tirpiniu. Koncentruotų tirpinių laidumas pareina tik nuo suskaidytų į jonus molekulų trupmenos; nesuskaidytosios molekulos laidumui jokios įtakos neturi. Taigi, duotojo tirpinio laidumo santykis su maksimaliniu jo laidumu, labai (be galo) jį atskiedus, lygus disocijuotai ištirpintosios medžiagos daliai. Remiantis daugybe matavimų tam tikro medžiagos kiekio, įvairiai jas atskiedus, paprastai galima grafiškos ekstrapoliacijos būdu surasti maksimalinis laidumo dydis. Jei λ_v yra laidumas ekvivalento, ištirpintos v litruose vandens

[1] Šis bandymas galima aiškiau įvykdyti šiuo būdu: indas iš pradžios pripilamas destiliuoto vandens ir, paskum, lašintuvėliu po vandeniu įleidžiamas koncentruotos druskos rūgšties sluogsnis, ir atskaitomas ampermetro rodyklės atsilenkimas. Dabar abudu sluogsniai sumaišomi, ir tuojau ampermetro rodyklės atsilenkimas padidėja. Šio didesnio atsilenkimo priežasties reikia ieškoti tik įvykusioje dėl rūgšties didesniame tūryje chemiškoje pasidalinimo atmainoje.

medžiagos, o λ_∞ — to pačio labai (be galo)atskiesto kiekio laidumas, tai $\frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$ bus disocijuotoji molekulų dalis. λ_v vadinasi **ekvivalentinis laidumas**, atskiedžiant tūryje v.

Šioje lentelėje sustatyti ekvivalentiniai keturių įvairių medžiagų tirpinių laidumai 18° temperatūroj. Skaičiai reiškia, kaip priimta, atvirkštinius omus. Ženklas $\lambda_{0,1}$ reiškia vieną ekvivalentą 0,1-oje litro, λ_1 reiškia 1 ekvivalentą viename litre.

	$\lambda_{0,1}$	λ_1	λ_{10}	λ_{100}	λ_∞ (išskaičiuota)
Chloro vandenilio rūgštis	64,4	301,0	351,0	370,0	384
Natrio chloridas . . .	—	74,4	92,5	103,0	110
Natrio acetatas	—	41,2	61,1	70,2	78
Acto rūgštis	0,05	1,32	4,6	14,3	(352)

Iš šios lentelės matome, kad pirmų trijų junginių laidumas atskiesto 10-timi sykių tirpinio vieno ekvivalento 10-tyje litrų tik mažai tepadidėja ir kad tolimesnis atskiedimas įtakos turi dar mažiau. Antra, acto rūgštis koncentruotam tirpiny labai blogas laidininkas, nors su didėjančiu atskiedimu jos laidumas auga; tačiau, ir apytikris maksimumas toli gražu dar neatsiekiamas.

Tokiais atvejais, kaip su acto rūgštimi, negalima nustatyti laidumo, labai atskiedus, ekstrapoliacijos būdu. Bet, laimei, galima pritaikinti kitas metodas. Dydžiai 384, 110 ir 78 λ_∞ dydžiui pirmųjų trijų medžiagų ekstrapoliuoti. Šie skaičiai galima palyginti, nes jie reiškia lygių jonų skaičių laidumą. Šie dydžiai skiriasi tik dėl įvairaus atitinkamų jonų judesio greitumo, ir kiekvienas atskiras dydis yra suma reliatyvių jonų greičių, susidarančių iš junginio. Todėl, matuodami abiejų dalyvaujančių jonų rūšių greičių santykį (226 pusl.), λ_∞ dydį galime dalyti iš šio santykio, ir tokiu būdu gauname dydžius reliatyviam atskirų jonų greitumui. Dydis 384 susideda iš greičio $H^{\cdot} =$ $= 318$ ir $Cl' = 65{,}9$; natrio acetato λ_∞ (78) susideda iš $Na^{\cdot} =$ $= 44{,}4$ ir $C_2H_3O'_2 = 33{,}7$. Greičių Cl' ir $Na^{\cdot}$ jonų (NaCl) sumos λ_∞ turi būti lygios 110,3, kaip faktinai ir yra. Iš dydžių sumos $H^{\cdot}$ ir $C_2H_3O'_2$ (351,7) gauname λ_∞ acto rūgštį, nors eksperimentu šio dydžio negalime patvirtinti. Taigi, šiuo metodu galima surasti galutinis silpnai disocijuotų rūgščių bei šarmų laidumo dydis; tam reikia tik nustatyti λ_∞ jų stipriai disocijuotų druskų; tai visais atvejais galima.

Žinomų medžiagų disocijacijos laipsnis. Remdamiesi surastuoju santykiu tarp disocijacijos laipsnio ir $\frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ (238 pusl.), bandymo būdu galime betkuriam atskiedimui nustatyti disocijacijos laipsnį. Tik turime surasti λv įvairiems praskiedimo laipsniams ir, be to, turime žinoti reliatyvius greičius įvairių jonų rūšių, išreikštų tais pačiais vienetais. Iš jonų greičio sumos išskaičiuojame $\lambda \infty$.

Pav., chloro vandenilio rūgštis, turinti 1 ekvivalentą 0,1-oje litro (365 gr. litre), turi disocijacijos laipsnį $\frac{64,4}{384}$, arba 0,168 (= 16,8%). Disocijuotoji dalis normalios chloro vandenilio rūgšties lygi $\frac{301}{384}$, arba 0,784; normalaus natrio chlorido — $\frac{74,4}{110}$, arba 0,676; normalios acto rūgšties — $\frac{1,32}{352}$ = 0,004 (= 0,4%).

Dažnai kyla nesusipratimų dėl išvadų, kurias galime padaryti, remdamiesi laidumo dydžiu. Tik vienas laidumo dydis, sakysime, valgomajai druskai, atskiedus 10 litrų (92,5), dar nieko nesako apie disocijacijos laipsnį; mums, be to, dar reikia žinoti laidumo dydis, labai (be galo) atskiedus. Toliau, šiuodu dydžiu turi būti nustatyti toj pačioj temperatūroj ir vienodame tirpikly, nes šiuodu veiksniu daro esminę įtaką. Normalaus natrio chlorido tirpinio laidumas 50° temperatūroj lygus 120, t.y. didesnis už labai (be galo) atskiesto tirpinio laidumą 18° temperatūroj. 50° temperatūroj labai (be galo) praskiesto tirpinio laidumas yra 185, taigi šioj temperatūroj disocijacijos laipsnis lygus $\frac{120}{185}$, arba 0,65, vadinasi, artutinai lygus 18° temperatūroj surastam dydžiui. Jei į vandens tirpinį įdedama truputys alkolio, tai visi laidumo dydžiai sumažėja. Bet kadangi ir labai atskiedus, dydis mažėja, tai disocijuotoji dalis žymiai nepasikeičia. Žymiausioji temperatūros pakilimo įtaka pasireiškia tuo, kad trynimasis, kuris kliūva jonams judėti, mažėja, ir todėl jonų judesio greitumas, o kartu ir laidumas, didėja. Atmaina lygi maždaug 2% kiekvienam laipsniui. Priešingai, alkolio pridėjimas padidina trynimąsi ir sumažina laidumą. Faktinai ir disocijacijos laipsnis su temperatūra šiek tiek pasikeičia. Su augančia temperatūra disocijuotoji dalis didėja arba mažėja, pareinamai nuo to, ar disocijacijos šilima bus teigiama, ar neigiama (palyg. 174 pusl.). Krintant temperatūrai, įvyksta priešingas reiškinys.

Šiose lentelėse nustatyti žinomesnių reaktyvų elektrolizinės disocijacijos laipsniai; daviniai duoti $\frac{1}{10}$ **normalinių tirpinių**, išskyrus tam tikrus atvejus, kurie specijaliai pažymėti. Prie rūgščių, turinčių daugiau kaip vieną pavaduojamą vandenilio vienetą, nurodyta, prie kurios jonų rūšies skaičius priklauso. Pav., H. HCO_3 reiškia, kad šis junginys disocijuotas į jonus H ir HCO_3'.

Elektrolizinės disocijacijos laipsniai.

Rūgštys.

Azoto rūgštis	0,92
Azoto rūgštis (konc. 62%)	0,096
Chloro vandenilio rūgštis	0,91
Chloro vandenilio rūgštis (konc. 35%)	0,136
Sieros rūgštis, H. HSO_4	0,58
Sieros rūgštis (konc. 95%)	0,01
Floro vandenilio rūgštis	0,15
Oksalo rūgštis H. HC_2O_4 (N/10, 25°)	0,500
Vyno rūgštis, H. HT(N/10, 25°)	0,082
Acto rūgštis (N)	0,004
Acto rūgštis (N/10)	0,013
Anglio rūgštis, H. HCO_3	0,0017
Anglio rūgštis, H. HCO_3((N/25).	0,0021
Sieros vandenilis, H. HS	0,0007
Boro rūgštis, H. H_2BO_3	0,0001
Cijano vandenilio rūgštis	0,0001
Permangano rūgštis (N/2, 25°)	0,93
Jodo vandenil. rūgšt. (N/2, 25°)	0,90
Bromo vandenil.rūgšt.(N/2, 25°)	0,90
Perchlorato rūgštis (N/2, 25°)	0,88
Chlorato rūgštis (N/2, 25°)	0,88
Fosforo rūgštis, H. H_2PO_4	0,26

Šarmai.

Kalio hidroksidas	0,89
Natrio hidroksidas	0,84
Bario hidroksidas	0,80
Ličio hidroksidas	0,63
Amonio hidroksidas	0,013
Tetrametilamoniohidroksidas (N/16, 25°)	0,96
Stroncio hidroksidas (N/64, 25°)	0,93
Bario hidroksidas (N/64, 25°)	0,92
Kalcio hidroksidas (N/64, 25°)	0,90
Sidabro hidroksidas (N/1783), 25°)	0,39
Vanduo	0,061

Druskos.

Kalio chloridas	0,86
Kalio nitratas	0,83
Kalio acetatas	0,85
Kalio sulfatas	0,71
Kalio karbonatas	(0,70)
Kalio chloratas	0,82
Amonio chloridas	0,85
Natrio chloridas (N)	0,67
Natrio chloridas (N/2)	0,73
Natrio chloridas (N/10)	0,84
Natrio nitratas	0,83
Natrio acetatas	0,78
Natrio sulfatas	0,69
Natrio bikarbonatas $NaHCO_3$(N)	0,52
Natrio fosfatas NaH_2PO_4(N/32)	0,83
Natrio tartratas (N/32)	(0,78)
Bario chloridas	0,76
Kalcio sulfatas (N/100)	0,63
Vario sulfatas	0,38
Sidabro nitratas	0,81
Cinko sulfatas	0,39
Cinko chloridas	0,73
Vario sulfatas	0,22
Gyvsidabrio chloridas	(<0,01)
Gyvsidabrio cijanidas	labai mažas.

Vandens disocijacijos laipsnis. Jei vienas molis H_2O (18 gr.) viename litre vandens būtų visiškai disocijuotas į jonus H' ir OH', tai jo elektros laidumas būtų $318 + 174 = 492$. Faktinai tik viena dešimtmilijoninė dalis molio disocijuota į jonus. Taigi viename litre vandens yra tik viena dešimtmilijoninė dalis 1 gramo vandenilio jonų ir 17 gramų hidroksilo jonų. Vandens stulpas 1 cm. ilgio elektros taip gerai neleidžia, kaip tokio pačio skerspjūvio ir 27300 kilometrų ilgio gyvsidabrio stulpas.

Bendros šiai lentelei pastabos. Kaip matome iš pirmiau nurodytų dydžių, ekvivalentinės koncentracijos rūgščių disocija-

cijos laipsnis nepaprastai svyruoja. Rūgštis galima suskirstyti pagal jų disocijacijos laipsnį į keturias grupes: vienoj grupėj disocijacijos laipsnis normaliniuose tirpiniuose prašoksta 70%; antrojoj jis yra tarp 70% ir 10%; trečioj — tarp 10% ir 1%, ir, galiausiai, ketvirtojoj jis mažesnis už vieną procentą. Prie pirmosios grupės priklauso stipriausios chemišku atžvilgiu rūgštys, būtent: azoto rūgštis, halogenų vandenilio rūgštis ir kelios kitos. Prie antrosios grupės priklauso silpnesnės rūgštys: sieros ir fosforo rūgštis. Prie rūgščių, kurių diocijacijos laipsnis yra tarp 1% ir 10%, priklauso floro vandenilio ir acto rūgštys, kurios chemiškai vidutiniškai stiprios. Prie ketvirtosios grupės priklauso anglio rūgštis ir boro rūgštis; šios rūgštys silpnos.

Taip pat galėtume ir šarmus suskirstyti į grupes; mūsų sustatytoje lentelėje nurodyti atstovai stiprių šarmų, kaip antai, kalio hidroksidas, ir silpnų šarmų, kaip antai, amonio hidroksidas. Druskos rodo žymiai didesnį vienodumą. Daugumo druskų disocijacijos laipsnis yra tarp 50% ir 80%, ir mes surasime, kad ši taisyklė būtų patvirtinta ir daugelio kitų druskų, kurios lentelėje nenurodytos. Gyvsidabrio druskos beveik tik vienintelės, kurios priklauso prie labai silpnai disocijuotų junginių grupės. Druskos, kaip antai cinko ir vario sulfatas, kuriose abu jonu dvivalenčiai, visada žymiai mažiau disocijuotos negu druskos, kuriose vienas jonų vienavalentis.

Palyginimas su išdavomis, gautomis kitais metodais. Disocijacijos laipsnio dydis, surastas elektros laidumo metodu, sutampa su rezultatu, gautu nenormaliais užšalimo ir virimo taškais ir osmotinio spaudimo nukrypimais (XVI skyr.). Bet elektros metodas lengviau duoda tikslius skaičius negu kiti metodai, ir todėl juo dažniausiai naudojamasi. Švedų chemikas Svantė Arrhenijus 1887 m. rado šių dydžių sutapimą ir tam išaiškinti sudarė jonų hipotezą. Nuo šios hipotezos paskelbimo prasideda tas tirpinių tyrinėjimų pasisekimas, kuris ypač padidėjo pastaraisiais metais.

Pratimai.

1. Kokie jonai susidaro, tirpinant vandeny šiuos junginius: kalio bromatą, sidabro bromidą, natrio perjodatą ($NaJO_4$), permanganato rūgštį?

2. Kiek kulonų perneša 20 gr. sidabro, 15 gr. stibio, 30 gr. chloro, 60 gr. fosforo rūgšties anijono (PO'''_4) ir kiek kulonų reikia šiems kiekiams išskirti?

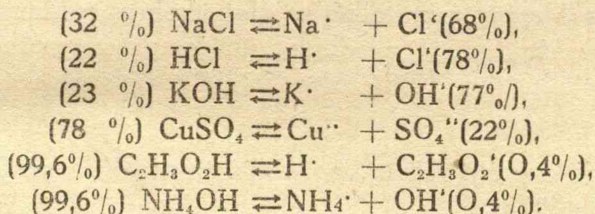
3. Kokios srovės jėgos reikia išskirti 20 gr. sidabro per valandą, 100 gr. jodo per 5 minutas, 60 gr. stibio per tris valandas?

4. Kiek °/₀ molekulų disocijuota natrio chlorido decinormaliame tirpiny (N/10), šimtsnormaliame acto rūgšties tirpiny (N/100), šimtsnormaliame chloro vandenilio rūgšties tirpiny (N/100) (240 pusl.)?

XIX SKYRIUS.

Chemiškosios jonų savybės.

Jonogenų tirpiniai yra mišiniai. Esame pripratę manyti, kad natrio chlorido tirpinys, be vandens, turi dar ištirpintą medžiagą. Dabar turime įsivaizduoti, kad jis turi **mažiausia tris** ištirpintas medžiagas, kurių kiekviena atskirai teikia tirpiniui kokią nors ypatingą savybę. Tą pat galime pasakyti apie kiekvieną kitą disocijuotosios medžiagos tirpinį. Paprastu laboratorijos bandymų metu tirpiniai maždaug normalios koncentracijos, ir čia nurodysime keliems atvejams trijų svarbiausiųjų ištirpintos medžiagos komponentų santykį:

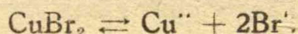


$$(32\ \%)\ NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'(68\%),$$
$$(22\ \%)\ HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'(78\%),$$
$$(23\ \%)\ KOH \rightleftarrows K^{\cdot} + OH'(77\%),$$
$$(78\ \%)\ CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''(22\%),$$
$$(99{,}6\%)\ C_2H_3O_2H \rightleftarrows H^{\cdot} + C_2H_3O_2'(0{,}4\%),$$
$$(99{,}6\%)\ NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'(0{,}4\%).$$

Druskos tirpiniuose žymiausioji ištirpintos medžiagos dalis, kuri tuo pačiu metu ir yra aktingiausioji, visada disocijuota į jonus. Vario sulfatas, kurio abu jonai dvivalenčiai, yra silpniau disocijuotos druskos pavyzdžiai, ir tik kaikurios gyvsidabrio bei kadmio druskos šiuo atžvilgiu dar mažiau disocijuotos. Rūgščių ir šarmų disocijacijos laipsnis svyruoja tarp didelių ribų, ir visa eilė junginių disocijuoja labai artimai acto rūgščiai arba amonio hidroksidui.

Šie santykiai dažniausiai gaunami kaip išvados iš fiziškų bei chemiškų tirpinių savybių. Druskos skaidymasis į jonus galima sekti akimis, kai vienas jonų kitokios spalvos negu pati molekula. Pav., vario bromidas, būdamas kietas, esti tam-

siai juodas, blizgąs ir krištolinis. Su nedideliu vandens kiekiu jis pagamina tamsiai raudonai rusvos spalvos tirpinį, kuris neturi jokio panašumo į betkokį vario druskos tirpinį. Tai, be abejo, molekulų spalva. Pripylus daugiau vandens, tamsiai rausva spalva pamažu virsta žalia ir, galiausiai, mėlyna. Mėlyna spalva darosi nuo vario jono ($Cu^{\cdot\cdot}$), tai yra visų vario druskos tirpinių savybė. Bromo jonas (Br') bespalvis, nes ir kalio bei natrio bromidų tirpiniai bespalviai. Taigi čia vyksta ši reakcija:



$$CuBr_2 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 2Br'.$$

Vienas gramas kietos vario bromido druskos tirpsta maždaug lygiame vandens svoryje, ir matavimu nustatoma, kad šiuo atveju disocijacija labai menka. Šis tirpinys tamsiai rausvos spalvos. Pridėjus 10 cm^3. vandens, 70% druskos bus disocijuota jonais, ir tirpinys bus žalias. Pripylus gi 40 cm^3. vandens, tik 19% druskos pasilieka molekulų pavidalu, ir mėlynoji vario jonų spalva nugali kitas. Ištirpinus žaliajam tirpiny kalio bromidą, augštoji bromo jonų koncentracija sumažina disocijaciją (varo disocijaciją atgal) (palyg 167 pusl.), ir rausvoji molekulų spalva vėl ima reikštis. Jei tirpinys, galiausiai, pakankamai atskiedžiamas vandeniu, tai jonų koncentracija vėl didėja, molekulų disocijacija auga, ir mėlynoji spalva vėl pasirodo.

Kiekviena jonų rūšis mišiny reaguoja nepriklausomai. Daugelis faktų rodo, kad kiekviena jonų rūšis, pav. vario jonas, turi visą eilę individualių fizíškų bei chemiškų savybių ir daugeliu atžvilgių elgiasi taip, tarytum, tik ji viena būtų tirpiny. Toliau rasime daug tam pavyzdžių. Keletas faktų, patvirtinančių tai, jau buvo pirmiau nurodyta (palyg. 209 pusl.).

Jei palyginsime kokio nors jono, pav. vario jono, judesio greitumą įvairiose druskose [$Cu(NO_3)_2$, $CuBr_2$, $CuSO_4$] (224 pusl.), tai pastebėsime, kad mėlynoji spalva visada išsiplečia vienodu greitumu; taigi kiekvienu atveju matome vario jono ($Cu^{\cdot\cdot}$) judesį.

Įvairių permanganatų: $KMnO_4$, $NaMnO_4$, $Ba(MnO_4)_2$, atskiestų, ekvivalentinių tirpinių spalva visai vienoda. Todėl, šiuose tirpiniuose palyginame įvairius mišinius, kuriuose lygiu santykiu ištirpinta vienodos spalvos medžiaga MnO_4.

Fosforo pentachlorido garai (139 pusl.) iš dalies suskaidyti į trichlorido ir chloro komponentus. Jei tam tikrą šio mišinio kiekio tūrį spaudimu sumažinsime, tai jungsis didesnis chloro kiekis, ir todėl dujų mišinys pasidarys šviesesnis, nes abudu fosforo chloridai bespalviai. Tūrio padidėjimas, priešingai, sužadina disocijacijos padidėjimą, ir žalioji chloro spalva pasireiškia aiškiau. Jonų ir molekulų sistėma vario bromido arba kokio nors kito jonogeno tirpiny turi visai tokias pat savybes.

Visi rūgšties tirpiniai turi rūgštų skonį, kuris nepareina nuo neigiamojo jono prigimties, o druskos su tais pačiais neigiamais radikalais tų savybių neturi. Išeina, kad rūgštusis skonis yra ypatinga laisvojo vandenilio jono ($H^{\cdot}$) savybė. Šarmų tirpiniai pasižymi šarminiu hidroksilo jono (OH') skoniu.

Tai yra fiziškų savybių pavyzdžiai. Toliau pamatysime, kad jonai turi ir ypatingas **chemiškas** savybes, nepareinančias nuo kitų jonų prigimties.

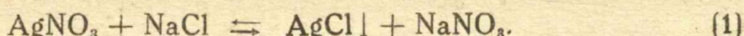
Druskos, abipusis skilimas, nusodinimas.

Druskos. Jau esame nustatę, kad druskos vandeny labai įvairiai tirpsta, ir kad kaikurios iš jų su vandeniu sudaro kietus hidratus (72 pusl.); be to, jos reaguoja su rūgštimis, šarmais ir kitomis druskomis, pasikeisdamos radikalais, ir visos sudaro jonus.

Teigiamieji bei neigiamieji druskų jonai gali būti paprasti ir sudėtiniai: Na. Cl, Na. NO_3, NH_4. NO_3. Elementai, sudarą paprastą teigiamą joną, vadinasi **metalai** (72 pusl.). Metalojidai, kaip antai azotas, gali sudaryti tik sudedamąją teigiamojo jono dalį ($NH^{\cdot}_4$). Tokie junginiai, kaip azoto sulfatas arba anglio nitratas, nėra žinomi, iš kitos pusės metalai dažnai būna sudedamoji neigiamojo jono dalis, bet jie vieni neigiamojo jono niekada nesudaro. Tokiu atveju jie paprastai sujungti su deguonimi, kaip antai MnO_4' ir Cr_2O_7'' jonuose. Kaikurie jonai nudažyti, $Cu^{\cdot\cdot}$ — mėlynai, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ — raudonai fijoletiškai, $Co^{\cdot\cdot}$ — rausvai, MnO_4' — purpuriškai (fijoletiškai), Cr_2O_7'' — oranžiškai, bet daugumas jonų bespalviai, pav.: $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, Cl', J', NO'_3. Druskų jonai lakmuso neveikia. Jie turi įvairų skonį: vieni — sūrų, kiti — sutraukiantį, kiti — kartų. Atskiestuose tirpiniuose jų skaičius palyginti su nesuskaidytomis molekulomis labai didelis. Dėl menko savo judesio jie praleidžia elektrą blogiau negu vandenilio ir hidroksilo jonai. Visi žino-

mesni jonai užtinkami sudedamosiomis druskų tirpinių dalimis. Tiktai vandenilio jonas $H^{\cdot}$ ir hidroksilo jonas OH' nėra charakteringi druskos tirpiniams, nors jie kartais ir pasitaiko šiuose tirpiniuose.

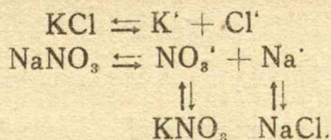
Abipusis druskų skilimas tirpiniuose. Kai sumaišome natrio chlorido ($NaCl$) ir sidabro nitrato ($AgNO_3$) tirpinius, tai būna visa eilė šešių mišinio komponentų susijungimo galimybių. Bet faktinai vyksta tik viena reakcija, kuri eina iki galo:



$$AgNO_3 + NaCl \rightleftarrows AgCl\downarrow + NaNO_3. \quad (1)$$

Ši jonų reakcijų rūšis, kur susidarę iš dviejų skirtingų junginių jonai su priešingais kroviniais abipusiškai susijungia, dažniausia.

Kai sumaišomi dviejų į jonus suskaidytų junginių tirpiniai, tai kiekvienas abiejų tirpinių atskiedžiamas kitu tirpiniu, o to išdava ta, kad abiejų ištirpintų medžiagų disocijacijos laipsnis didėja. Bet mes dabar turime keturių jonų mišinį, ir, tokiu būdu, jonams susidaro galimybė abipusiškai susijungti. Atskiestuose kalio chlorido ir natrio nitrato tirpiniuose didžiausia druskų dalis susiskaido į jonus, t.y. apverčiamieji procesai, kurie išreikšti abiejose gulsčiai (horizontaliai) parašytose lygtyse, ir labiausiai vyksta iš kairės į dešinę. Kai sumaišome šiuodu atskiru tirpiniu, tai susiduria dvi naujos teigiamų ir neigiamų jonų poros. Pasireiškia du nauji apverčiami procesai, išreikšti stačiomis (vertikalinėmis) lygtimis, kurie vyksta tol, kol nusistatys nauja pusiausvyra visų jonų su keturiomis įvairiomis molekulų rūšimis:



$$\begin{array}{rcl} KCl & \rightleftarrows & K^{\cdot} + Cl' \\ NaNO_3 & \rightleftarrows & NO_3' + Na^{\cdot} \\ & & \uparrow\downarrow \quad\;\; \uparrow\downarrow \\ & & KNO_3 \quad NaCl. \end{array}$$

Pavieniui tikrindami šių keturių druskų tirpinius, surandame, kad atskiestuose tirpiniuose jie visi beveik lygiai stipriai suskaidyti į jonus; taigi mišinyje nesuskaidytų molekulų skaičius taip pat bus mažas. Šios išvados teisingumas galima įrodyti ir **kitais faktais.**

Molekulų skaidymasis į jonus ir priešingasis procesas lydimas šilimos absorbavimo arba išskyrimo (240 pusl.). Jau seniai buvo pastebėtas tas nuostabus reiškinys, kad, sumaišius atskiestus druskos tirpinius, nepasireiškia jokia šilimos atmaina. Šis reiškinys buvo pavadintas druskų termoneitralumu, bet jo priežastis nebuvo žinoma. Dabar ji aiški, nes žinome, kad visos druskos labai disocijuotos. Panašiu būdu, sumaišius druskos tirpinius, spalvos arba tūriai nepasikeičia.

Kiekvienu metodu, kuris tinka jonų santykiams su molekulomis tirpiny nustatyti, galima pasinaudoti, norint sužinoti, kiek jonų dingo tirpiny. Šiam tikslui galima pritaikinti osmotinis spaudimas, užšalimo bei virimo taškas arba elektros laidumas. Pastarasis metodas yra vaizdingiausias. Jam taikyti galima pasinaudoti elektr. elementu ir ampermetru, kurie buvo aprašyti praeitajame skyriuje (82 pieš.). Į elementą įpilama N/4 kalio chlorido tirpinio ir atsargiai įleidžiama į jį tiek pat N/4 natrio nitrato tirpinio, kad susidarytų du atskiri sluogsniai. Ampermetras atskaitomas, ir, sumaišius abu sluogsnius, elektros laidumas vėl matuojamas. Bet skirtumo nepastebima, nes neįvyko jokia žymi jonų skaičiaus atmaina.

Potam, galima sakyti, kad atskiestų druskos tirpinių sumaišymas, kur nepasireiškia joks įrodomas chemiškas procesas, yra fiziškas procesas. Kai kokia nors medžiaga iškrinta, tai elektros laidumas, žinoma, dėl dingstančių jonų kiekio, atitinkamai sumažėja.

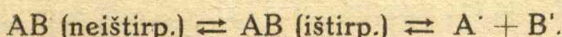
Turint galvoj tai, kas pirmiau išdėstyta paaiškinime, nustoja savo reikšmės senasis klausimas, ar turi toks tirpinys pirmąją, ar antrąją abipusio skilimo druskų porą: $KCl + NaNO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NaCl$. Tirpiny nėra žymių kiekių nei paimtųjų medžiagų, nei gaminių (produktų) molekulų pavidalu.

Druskų tirpimas ir nusodinimas. Medžiagos ištirpimo arba nusodinimo procesas yra apverčiamasis fiziškas procesas:

Molekulos (neištirp.) $\rightleftarrows$ molekulos (ištirp.).

Pusiausvyros padėtis, kuri, galiausiai, nusistato, pareina nuo to, ar turime reikalo su gerai, ar su blogai tirpstančia medžiaga; vienu atveju procesas daugiausia vyksta iš kairės į dešinę, o kitu — atvirkščiai.

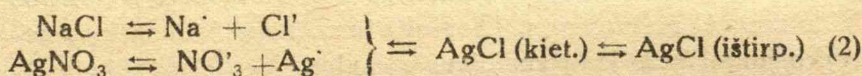
Neištirpintosios molekulos iš dalies susiskaido į jonus, kurie savo eile turi būti pusiausvyroje su ištirpintomis molekulomis.



$$AB\ (\text{neištirp.}) \rightleftarrows AB\ (\text{ištirp.}) \rightleftarrows A^{\cdot} + B'.$$

Taigi medžiaga ištirpsta molekulų pavidalu, ir ištirpintosios molekulos skaidosi į jonus, kol atsiekiama pusiausvyra. Priešingai, kai molekulos iš tirpinio išsiskiria, kaip antai atšaldžius, tai jų vietoje kiti jonai gali jungtis į molekulas, kol visa sistėma prisitaikys prie naujų sąlygų.

Tai turi daug reikšmės atmainoms, kurios įvyksta, sumaišius atskiestus dviejų tirpstančių druskų tirpinius. Mes matėme, kad naujai susidarančios druskų poros molekulų koncentracija niekados nėra didelė. Bet kai viena iš druskų sunkiai tirpsta, tai, vis dėlto, labai lengvai gali įvykti iškritimas. Tai, pavyzdžiui, atsitinka, kai chloridas sumaišomas su sidabro druska. Neatsižvelgiant į pusiausvyrą tarp $NaNO_3$, $Na^{\cdot}$ ir NO'_3, turime šią pusiausvyrų sistėmą:

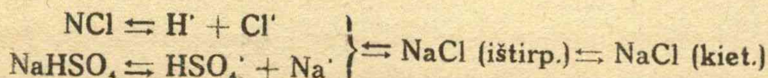


$$\left.\begin{array}{l} NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl' \\ AgNO_3 \rightleftarrows NO'_3 + Ag^{\cdot} \end{array}\right\} \rightleftarrows AgCl\ (\text{kiet.}) \rightleftarrows AgCl\ (\text{ištirp.}) \quad (2)$$

Koncentracija ištirpintojo sidabro chlorido, sudarančio su kietu sidabro chloridu pusiausvyrą, labai maža; todėl, didžiausioji AgCl (ištirp.) dalis tuojau iškrinta, ir nauji jonų kiekiai jungiasi į molekulas. Sistėma pasiekia pastovų stovį tik tada, kai chloro jonų (Cl') bei sidabro jonų ($Ag^{\cdot}$) koncentracija bus tokia maža, jog pusiausvyra tarp jų ir be galo mažos pasilikusių ištirpintų molekulų koncentracijos daugiau nebebus suardoma. Vietoje išsiskyrusių iš tirpinių chloro bei sidabro jonų pasirodo nauji jono kiekiai iš dar nedisocijuotų natrio chlorido bei sidabro nitrato molekulų. Tokiu būdu, koncentracija NaCl, $AgNO_3$, $Ag^{\cdot}$ ir Cl' ir ištirpinto AgCl praktiškai, galiausiai, tampa lygi nuliui, ir sistėma susideda tik iš kieto sidabro chlorido ir trijų medžiagų $Na^{\cdot} + NO'_3 \rightleftarrows NaNO_3$, kurių didžiausioji dalis suskaidyta į jonus.

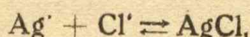
Šis paaiškinimas gali būti taikomas visiems atsitikimams, kur, gamindami nuosėdas, jonogenai tarpusavy reaguoja. Bet dažnai iškritusioji druska tirpsta geriau kaip sidabro chloridas;

tai, pavyzdžiui, matome reakcijoje tarp chloro vandenilio ir natrio hidrosulfato (116 pusl.):



$$\left.\begin{matrix} NCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' \\ NaHSO_4 \rightleftarrows HSO_4' + Na^{\cdot} \end{matrix}\right\} \rightleftarrows NaCl \text{ (ištirp.)} \rightleftarrows NaCl \text{ (kiet.)}$$

Ypatingos chemiškos kiekvienos jonų rūšies savybės. Sidabro chlorido pasigaminimas sidabro jono su chloro jonu susijungimo būdu sudaro reakcijos esmę tarp sidabro nitrato ir natrio chlorido. Todėl, šią reakciją galime ir trumpiau rašyti:



$$Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl,$$

paprastai priėmę, kad šioje reakcijoje dalyvauja tik sidabro ir chloro jonai. Tikslesnis tyrinėjimas rodo, kad šis spėliojimas teisingas. Chloro vandenilio rūgštis, vario chloridas, aplamai visi chloridai taip pat lengvai gamina sidabro chloridą. Pav., natrio jonas šiam procesui visai antraeilis. Žinoma, negalime pagaminti tirpinio, kuris turėtų vien tik chloro joną, bet tirpiny visuomet turi būti ekvivalentiniai teigiamojo jono kiekiai. Bet lygtyse galime jo visai nerašyti, nes jis gali būti parinktas betkoks. Taip pat nesvarbu lygtyse rašyti ir NO_3' jonas, nes reakcija vyktų ir tada, kai vietoj sidabro nitrato, paimtume sidabro sulfatą.

Lengva įrodyti, kad chloro jonas yra medžiaga, turinti ypatingas chemiškas savybes. Visur, kur jis susiduria su sidabro jonais, gamina sidabro chloridą. Kitos chloringos (chloro turinčios) medžiagos šios savybės neturi. Pav., chloroformas ($CHCl_3$) ir benzolchloridas (C_6H_5Cl) tirpikly, kuriame disocijuoja jonogenai, į sidabro nitratą nereaguoja. Kalio chloratas ($KClO_3$), kalio perchloratas ($KClO_4$)ir acto rūgšties chloridas($ClC_2H_2O_2H$) taip pat su sidabro jonu nesudaro sidabro chlorido nuosėdų. Nors šie junginiai suskaidyti į jonus, tačiau susidarą ClO_3', ClO_4' ir $ClC_2H_2O_2'$ jonai turi vėl ypatingas savo savybes, ir jų junginiai su sidabro jonu tirpsta.

Kitos chemiškosios chloro jono savybės tokios: jis susijungia su švino jonu ($Pb^{\cdot\cdot}$) ir su gyvsidabrio jonu ($Hg^{\cdot}$) į sunkiai tirpstančius chloridus (121 pusl.). Veikiant florui, chloro jonas išsikrauja ir išsiskiria laisvo chloro pavidalu (160 pusl.):



$$2H^{\cdot} + 2Cl' + F_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + Cl_2 + 2F'.$$

Vandenilio jonas čia visai nesikeičia; daugelis chloridų elgiasi visai panašiai, tad teigiamasis jonas galima iš lygčių pašalinti:



$$2Cl' + F_2 \rightarrow Cl_2 + 2F'.$$

Galiausiai, tenka pabrėžti, kad chloro jono junginiai su daugeliu kitų jonų stipriai disocijuoti. Chloro vandenilis lengvai skaidosi į jonus, bet į elementus skaidosi labai sunkiai. Laisvas chloras ir laisvas vandenilis jungiasi nepaprastai smarkiai. Šis pavyzdys ypač aiškiai rodo, kad jonai turi ypatingas chemiškas savo savybes.

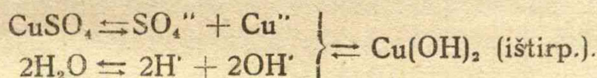
Jei tirpiny ištirpintas sulfatas, tai, pridėjus bario druskos, susidaro bario sulfato nuosėdos. Čia susiduriame su bario jono (Ba'') ir sulfato jono (SO''_4) savybe. Bet kalio etilsulfatas $C_2H_5SO_4K$, nežiūrint į jo pavadinimą, su bario druska neduoda SO''_4 jono reakcijos. Jo tirpinio elektrolizas rodo, kad neigiamasis jonas yra $C_2H_5SO'_4$.

Visai panašiu būdu galima įrodyti, kad ir kitų medžiagų jonai turi atskiras fiziškas bei chemiškas savybes. Aplamai, kiekviena druska, būdama tirpiny, susiskaido į dvi jonų rūši. Duotasis tirpinys paprastai yra mišinys, ir kiekvienas komponentas, atsižvelgiant į jonus, kurie gali su juo jungtis, elgiasi taip, tarsi jis būtų tik vienas.

Pritaikinimas chemiškajam analizui. Kadangi didžioji paprastų chemiškų medžiagų dauguma gamina jonus, ir, kadangi chemiškos reakcijos smarkiausiai ir paprasčiausiai vyksta tirpiny, tai įvairiausios tirpinių reakcijos vartojamos ištirpintoms medžiagoms patikrinamomis reakcijomis. Tirpinių vartojimas turi tą naudingumą, kad jie yra mišinys dviejų nepriklausomų sudedamųjų dalių, anijonų ir katijonų; juos žinodami, galime žinoti, iš kokios druskos jie susidarę. Dėl to chemiškasai analizas galima nepaprastai suprastinti. Pav., 25 metalai gali su 25 radikalais pagaminti daugiau kaip 600 įvairių druskų. Jei reikėtų ištirti atskiros kiekvienos šių druskų savybės, tai būtų labai sunku nustatyti tam tikro junginio buvimas. Bet tirpiny uždavinys žymiai palengvėja. Kiekvienas druskos tirpinys dažniausiai turi tik dvi medžiagi; mūsų uždavinys suprastėja dėl to, kad turime nustatyti, kokiu du radikalu iš visų 50 yra kiekvienu atskiru atveju.

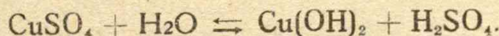
Pav., sakysime, kad iš pradžių mums reikia nustatyti teigiamasis jonas. Paprastai analize elgiamasi taip: tirpinys parūgštinamas praskiesta chloro vandenilio rūgštimi. Jei skystyje yra jonas, kuris su chloro jonu gamina netirpstantį junginį, tai iškrinta nuosėdomis. Bet tarp paprastųjų teigiamųjų jonų šią savybę turi tik trys, būtent: sidabro ($Ag^{\cdot}$) jonas, gyvsidabrio $Hg^{\cdot}$) jonas ir švino ($Pb^{\cdot\cdot}$) jonas. Jei minėtuoju atveju susidaro nuosėdos, tai jos bus vieno šių trijų metalų chloridas ir, tiksliau ištyrus nuosėdų savybes, galima nustatyti, kuris tų trijų metalų priklauso prie duotojo chlorido sudėties. Jei nuosėdų neiškrinta, tai, tur būt, nė vieno šių trijų metalų nėsama, ir tuo atveju į tiriamąjį tirpinį įvedamas koks nors naujas jonas, galįs nusodinti eilę kitų teigiamų jonų. Taigi šiuo pašalinimo būdu greit surandama, koks tirpiny metalas. Vartojamoji analizinės chemijos kalba daugeliu atvejų nėra tiksli. Taip antai, sakoma, kad sidabro druskos tirpinys reagentas chlorui. Iš tikrųjų, tai neteisinga; reakcija galima įrodyti tik chloro jono (Cl') buvimas, bet netinka sujungtam kitokiu būdu chlorui įrodyti. Ir vario sidabro ir t. t. drėgnos patikrinamosios reakcijos rodo tik šių elementų jonų buvimą. Net abi vario bei gyvsidabrio jonų rūšys, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ reikia laikyti atskiromis medžiagomis. Jonas $Hg^{\cdot}$ nusodinamas chloro jonu, o $Hg^{\cdot\cdot}$ juo nenusodinamas, nes gyvsidabrio chloridas ($HgCl_2$) tirpsta.

Druskų hidrolizas. Grynojo vandens disocijacija nepaprastai maža, bet kaikuriais atvejais reikia turėti galvoj galimos vandens jonų ir ištirpintųjų druskų jonų reakcijos. Gryno vario sulfato tirpinys vandeny visados reaguoja rūgščiai ir, aišku, turi vandenilio jonų:



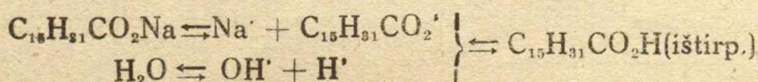
$$\left.\begin{array}{l} CuSO_4 \rightleftarrows SO_4'' + Cu^{\cdot\cdot} \\ 2H_2O \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2OH' \end{array}\right\} \rightleftarrows Cu(OH)_2 \text{ (ištirp.).}$$

Čia pasigamina truputys vario hidroksido, kuris yra labai silpnai disocijuotas šarmas. Tokiu būdu, iš vandens atimami hidroksilų jonai, ir vandens skaidymasis į savo jonus vyksta toliau. Naujai susidarą hidroksilų jonai vėl vario jonų sujungiami. Šis procesas greit sustoja, bet, vis dėlto, iš tirpinio dingsta tiek daug hidroksilų jonų, jog tirpinys reaguoja rūgščiai. Vandenilio jonai tik mažiausiąja dalimi jungiasi su SO_4'' jonais, nes sieros rūgštis priklauso prie stiprių rūgščių. Procesas paprastai taip išreiškiamas:



$$CuSO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + H_2SO_4.$$

Muilo tirpinys visuomet reaguoja silpnai šarmiškai:



$$\left.\begin{array}{l} C_{15}H_{31}CO_2Na \rightleftarrows Na^{\cdot} + C_{15}H_{31}CO_2' \\ H_2O \rightleftarrows OH' + H^{\cdot} \end{array}\right\} \rightleftarrows C_{15}H_{31}CO_2H\text{(ištirp.)}$$

Palmitino natrio druska stipriai disocijuota, bet palmitino rūgštis ($C_{15}H_{31}CO_2H$) — beveik visai nesiskaido į jonus. Dėl to muilo tirpiny pasigamins pastebimas hidroksilų jonų kiekis. Aplamai, kiekviena druska, susidariusi iš silpno šarmo ir stiprios rūgšties (kaip kad $CuSO_4$) arba, atvirkščiai — iš stipraus šarmo ir silpnos rūgšties (kaip kad palmitino natrio druska), vandens silpniau ar stipriau hidrolizuojama. Pirmuoju atveju tirpinys reaguoja rūgščiai, pastaruoju — šarmiškai. Esant kitoms lygioms sąlygoms, druskos, turinčios dvivalenčius ar trivalenčius radikalus, hidrolizuojamos stipriau negu druskos, susidedančios tik iš vienavalenčių radikalų.

Taigi skaičius **galimųjų druskos tirpinių komponentų** yra didesnis, kaip kad buvo spėta pradžioje. Be druskos molekulų ir jonų, tirpiny yra dar vandens ir jo jonų ir šarmo bei rūgšties molekulų, susidariusių druskos jonams susijungus su vandens jonais. Taigi druskos tirpiny esama ne mažiau kaip a š t u o n i ų į v a i r i ų komponentų.

Rūgštys bei šarmai ir abipusis jų skilimas su druskomis.

Medžiagos sudėties HCl, H_2SO_4 paprastai vadinamos rūgštimis. Bet pobūdingąsias rūgščių savybes jos turi tiktai, būdamos tirpiniais vandeny arba kokiame nors kitame jonizuojančiame tirpikly. Jonų hipotezos žvilgsniu faktinai turime tik vieną rūgštį ($H^{\cdot}$), bet yra daug medžiagų, kurioms disocijuojant ji susidaro. Šios medžiagos yra vandenilio druskos junginiai, kuriuose vandenilio elementas elgiasi kaip metalas.

Šie vandenilio junginiai **nuo kitų jonogenų skiriasi tuo, kad teigiamasis jų radikalas visuomet yra** vandenilis, ir kad tirpiny jie gamina vandenilio jonus. Neigiamosios jų liekanos skirtingos: Cl, Br, J, ClO_3, ClO_4, BrO_3, NO_3 ir t. t. Vandenilio druskų tirpiniuose jos sudaro neigiamuosius jonus ir turi tokias pat savybes, kaip ir tada, kai jos susidaro ištirpinus kitas druskas, turinčias tuos pačius radikalus. **Vandenilio druskos pasikeičia radikalais su kitais jonogenais.** Jų tirpingumas vandeny įvairus; keletas jų beveik visai netirpsta. Ištirpinus jas (vandenilio druskas) vandeny, susidaro rūgštys, turinčios nevienodą stiprumo laipsnį.

Vandenilio jonas. Vandenilio jonas bespalvis ir tegali egzistuoti tik vandeny ir keliuose kituose tirpikliuose. Jis visuomet sujungtas su ekvivalentiniu kokio nors neigiamo jono kiekiu. Vandenilio jonas turi rūgštų skonį; jo buvimas galima įrodyti tuo, kad jis mėlyną lakmų nudažo raudonai ir naikina raudoną fenolftalejino tirpinio spalvą. Dėl savo didelio judėjimo greitumo vandenilio jonas tirpiniams suteikia didelį elektros laidumą. Jis vienavalentis ir jungiasi su neigiamais jonais, kaip antai hidroksilas ir neigiamieji druskų radikalai. Vandenilio jonas išstumiamas metalų, kaip antai magnio. Visais šiais atžvilgiais jis iš esmės skiriasi nuo laisvojo (elementarinio) vandenilio.

Vandenilio išstūmimą iš praskiestų rūgščių (57 pusl.) dabar galime taip išreikšti:



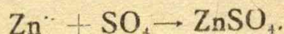
$$Zn + 2H^{\cdot} + SO_4'' \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + SO_4'' + H_2.$$

Cinko sulfatas kiek silpniau disocijuotas į jonus negu sieros rūgštis; sulfato jonas (SO_4'') labai mažai veikiamas reakcijos ir jo galima lygtyse nerašyti:



$$Zn + 2H^{\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Aiškiai matome, kad ši reakcija nepareina nuo neigiamojo jono prigimties. Čia paprastai elektros krovinys pernešamas iš vandenilio į cinką, dėl to cinkas pereina į jonų stovį. Išlydytas vandenilis išsiskiria dujų pavidalu. Tirpiklį išgarinus, gaunamas jonogenas, šiuo atveju — cinko sulfatas:



$$Zn^{\cdot\cdot} + SO_4 \rightarrow ZnSO_4.$$

Rūgščių jonizacijos rūšys. Rūgštis, turinti molekuloje tik vieną vandenilio atomą, gali pagaminti tik dvi jonų rūši. Bet jei molekuloje daugiau negu vienas vandenilio atomas, tai pasigamina daugiau, kaip dvi jonų rūšys. Pav., sieros rūgštis H_2SO_4, iš pradžių pagamina vandenilio sulfato joną (hidrosulfato jonas):



$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'.$$

Šis jonas taip pat rūgštis, bet a n a i p t o l n e t o k i a s t i p r i , kaip sieros rūgštis. Todėl tolimesnioji šio jono disoci-

jacija ($HSO'_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + SO''_4$) žymiai atsilieka nuo pirmykštės disocijacijos. Koncentruotuose rūgšties tirpiniuose daug HSO'_4 jonų, o praskiestuose tirpiniuose vyrauja SO''_4 jonai. Šią savybę rodo visos rūgštys, turinčios molekuloje daugiau negu vieną vandenilio atomą.

Rūgščių stiprumas. Tirpiniuose, turinčiuose ekvivalentinius vandenilio druskų kiekius, vandenilio jono koncentracija nevienoda. Šios koncentracijos didumas ar mažumas pareis nuo to, kokiu laipsniu molekulos vandens disocijuojamos. Vandenilio, kaip ir betkokios kitos medžiagos, jono stiprumas arba aktingumas pareina nuo jo koncentracijos (67 pusl.). Todėl, tirpinant vandenilio druskas, susidarys visokių galimųjų stiprumo laipsnių rūgštys. Taip antai, normalioje chloro vandenilio rūgštyje disocijuotoji dalis lygi 0,78, tad ir tirpiny vandenilio jono koncentracija yra 0,78 normali, o normalioje acto rūgštyje vandenilio jono koncentracija yra 0,004 normali (240 pusl.). Bet, nurodytieji minėtųjų rūgščių kiekiai viename litre turi lygius vandenilio kiekius, būtent po 1 gr. Faktinai vandenilio atžvilgiu abu tirpiniu normalūs, bet normali acto rūgštis turi bemaž tik vieną dvišimtinę dalį normalios chloro vandenilio rūgšties stiprumo.

Įvairių rūgščių stiprumų skirtumas galima kiekiškai įrodyti, dedant lygius to paties metalo, pav. cinko, gabalus į lygius įvairių rūgščių normalių tirpinių tūrius. Iš chloro vandenilio rūgšties vandenilis išsiskiria daug smarkiau negu iš sieros rūgšties, o acto rūgštyje procesas vyksta žymiai lėčiau.

Kai skaidymasis į jonus labai menkas, tai rūgšties stiprumui įvertinti galima naudotis lakmaus reakcija. N/10 acto rūgštis arba betkokia stipresnė rūgštis lakmų nudažo s i l p n a i raudona spalva; sieros vandenilis gi lygios molekulinės koncentracijos tirpiny turi tik dvidešimtą dalį vandenilio jonų ir dėl to lakmų veikia gana silpnai.

Iš įmerkto į raudoną kongo tirpinį popieriaus galima spręsti apie rūgščių stiprumo skirtumus pagal įvairius spalvos tamsumo laipsnius. Pav., acto rūgštimi jis žymiai silpniau nudažomas negu sieros rūgštimi.

Molekulinė silicio rūgšties tirpinio koncentracija labai maža: H_2SiO_3 (kiet.) $\rightleftarrows H_2SiO_3$ (ištirp.); ištirpintosios moleku-

los iš dalies suskaidytos į jonus: H_2SiO_3 (ištirp.) $\rightleftarrows$ $2H^{\cdot}$ + + SiO''_3; kadangi molekulų koncentracija labai maža, tai ir jonų koncentracija nepaprastai maža. Bet rūgšties medžiagos prigimtis gali būti nustatyta ir tokiais atvejais, kuriais ji lakmaus neveikia. Taip antai, natrio hidroksidas silicio rūgštį paverčia natrio silikatu, Na_2SiO_3, kuris labai gerai tirpsta ir stipriai jonizuotas. Kadangi SiO_3'' neigiamas jonas, tai prieiname išvadą, kad H_2SiO_3 rūgštis.

Tokios medžiagos, kaip antai cukrus ir alkolis, nors ir turi vandenilio, tačiau prie jonogenų nepriklauso (209 pusl.) ir neatskelia vandenilio jonų. Daugelis junginių dažnai turi dviejų rūšių vandenilius — jonų ir surištu pavidalu. Pav., acto rūgšties ($C_2H_3O_2H$) molekula turi keturius vandenilio vienetus, bet atskelia tik vieną vandenilio joną. Likusieji trys vandenilio atomai sudaro acetato jono ($C_2H_3O_2'$) dalį. Iš to darome išvadą, kad tik vienas acto rūgšties atomas gali būti metalų pavaduotas ($C_2H_3O_2Na$).

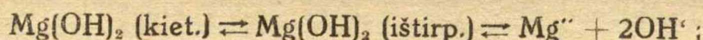
Hidroksilo junginiai. Kalio hidroksidas KOH, amonio hidroksidas (NH_4OH), cinko hidroksidas ($Zn(OH)_2$) ir panašūs junginiai paprastai vadinami bazėmis. Bet baziškas jų pobūdis pasireiškia tik vandeniniuose tirpiniuose. Iš tikrųjų egzistuoja tik viena bazė, hidroksilo jonas (OH'), susidaranti iš kiekvieno šių junginių. Stipresnės bazės vadinamos **šarmais** (Alkalien) arba kartais ir kaustiniais šarmais; dažnai kalbama apie kaustinį potašių ir kaustinę sodą. Jų tirpiniai vadinami gailiaisiais šarmais.

Pavadinimas „bazė" iš pradžių buvo taikomas nelakiai druskos daliai, kuri sudarė druskos pagrindą ir pakaitinus pasiliko. Paprastai neigiamasis radikalas susiskaido, kaip antai, pakaitinus kalcio karbonatą. Bet dažniausiai pasilieka metalo oksidas, o ne hidroksidas. Oksidas dažnai savaime pereina į hidroksidą, kuris dabar paprastai vadinamas „baze".

Hidroksilo junginiai turi paprastąsias visų jonogenų savybes. **Nuo kitų jonogenų skiriasi tuo,** kad neigiamasis jų radikalas visuomet yra hidroksilas, ir **kad jie tirpiny sudaro hidroksilo joną.**

Teigiamieji hidroksilo junginių radikalai įvairūs: K, Na, NH_4, Zn, Cu ir t. t.; jie tirpiny ir sudaro teigiamuosius šarmų jonus. Hidroksilo junginių tirpiniuose jonų savybės, nepareinamai nuo hidroksilo jonų, tos pačios, kaip ir jungi-

niuose su kitais neigiamais jonais. Hidroksilo junginiai, kaip ir vandenilio druskos, ekvivalentinės koncentracijos tirpiniuose labai įvairiai jonizuoti; susidaro į v a i r i o s hidroksilo jono koncentracijos tirpiniai, t. y. **įvairaus bazingumo laipsnio tirpiniai.** Išskyrus kalio, natrio, bario, stroncio, kalcio ir amonio hidroksidus, visi šarmai vandeny labai mažai tetirpsta. Pav., cinko hidroksilo tirpumas toks menkas, kad jis neveikia lakmaus. Magnio hidroksidas ir švino hidroksidas raudoną lakmų pamažėl nudažo mėlynai. Mažoji ištirpintų molekulų dalis beveik visiškai jonizuota:



$$Mg(OH)_2\ (kiet.) \rightleftarrows Mg(OH)_2\ (ištirp.) \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2OH' ;$$

ištirpintasis kiekis šiuo atveju labai menkas (0,01 gr. litre).

Hidroksilo jonas. Hidroksilo jonas bespalvis, sutinkamas tik vandeny ir kaikuriuose kituose tirpikliuose. Jis visuomet sujungtas su ekvivalentiniu kokio nors teigiamo jono kiekiu. Jis turi muilo skonį, nudažo raudoną lakmų mėlynai ir bespalvį fenolftalejino tirpinį — raudonai. Savo dideliu judėjimo greitumu jis tirpiniams teikia gero laidumo. Jis vienavalentis, ir jungiasi su teigiamaisiais jonais.

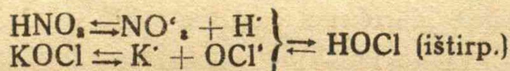
Rūgščių ir šarmų jonų reakcijos su druskomis. Kai stipriai disocijuota rūgštis maišoma su druska, tai vyksta apverčiama reakcija, gaminanti kitą druską ir kitą rūgštį (246 pusl.). Pav., tokia reakcija vyksta azoto rūgšties su hipochloritu praskiestame tirpiny:



$$HNO_3 + KOCl \rightleftarrows KNO_3 + HOCl,$$

čia susidaro kalio nitratas ir hipochloritinė rūgštis. Jei tokiu atveju abu produktu taip stipriai suskaidyti į jonus, kaip imamosios medžiagos, tai išdava panaši į kalio chlorido su natrio nitratu reakcijos išdavą (rezultatą) (246 pusl.); sistėmoj neįvyksta jokios esminės atmainos.

Hipochloritinė rūgštis labai mažai tesuskaidyta į jonus:



$$\left.\begin{array}{l} HNO_3 \rightleftarrows NO'_3 + H^{\cdot} \\ KOCl \rightleftarrows K^{\cdot} + OCl' \end{array}\right\} \rightleftarrows HOCl\ (ištirp.)$$

Jonai tuoj susijungia į nedisocijuotą rūgštį ir, galiausiai, mišinys, ypač susideda iš $K^{\cdot}$, NO'_3 ir molekulinio HOCl. Ka-

dangi hipochloritinė rūgštis yra tirpstanti medžiaga, tai, matyti, sistėmoje niekas nesikeičia. Tačiau, mišinio elektros laidumas žymiai sumažėjo, nes pusė jonų, ir greičiausiai judąs vandenilio jonas, susijungė į molekulas.

Tenka dar paminėti atsitikimas, kai susidarančioji rūgštis gamina sunkiai tirpstančias nuosėdas (silicio rūgštis) arba kai ji yra dujos (sieros vandenilis) ir iš tirpinio išsiskiria, tokiais atvejais disocijacijos laipsnio nepaisoma.

Panašiu būdu iš **druskos ir šarmo** susidaro kitas šarmas ir kita druska. Šis atsitikimas visai atitinka tik ką aprašytus pavyzdžius. Iš to suprantama, kad mažai disocijuotas amonio hidroksido šarmas gaminamas iš mišinių amonio druskos tirpinio su stipriu šarmu:



$$NH_4Cl + NaOH \rightleftarrows NaCl + NH_4OH$$

Jei naujai susidarąs šarmas netirpsta, kaip antai cinko hidroksidas, tai jis iškrinta, ir dėl to reakcija vyksta beveik iki galo.

Neitralizacija.

Neitralizacija. Kai 80%-inė sieros rūgštis pilama ant kieto kalio hidroksido, išsiskiria su dideliu šilimos kiekiu vandens garų debesys. Kietasis kūnas, kuris pasilieka, yra kalio sulfatas. Šis procesas reiškiamas tokiomis lygtimis:



$$2\,KOH + H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,H_2O \uparrow + K_2SO_4.$$

Kitais atvejais rūgšties ir šarmo reakcija vyksta visai panašiai; reakcijos produktai visuomet būna vanduo ir druska.

Priešingai kitoms jonogeno abipusio skilimo reakcijoms randame, kad ir praskiestame tirpiny rūgšties ir šarmo reakcija vyksta iki galo. Ja galima pasinaudoti rūgšties bei šarmo kiekiui tiksliai nustatyti. Šį procesą vadiname **neitralizacija,** nes rūgštis ir šarmas visiškai suvartojami, ir susidariusiame mišinyje negalima įrodyti nei vandenilio jonų, nei hidroksilo jonų buvimo. Vanduo taip pat labai mažai tėra disocijuotas. Tirpinys **neitralus** lakmaus atžvilgiu.

Acidimetrija ir alkalimetrija. Jei reikia nustatyti chloro vandenilio kiekis nežinomos koncentracijos druskos rūgštyje, tai atmatuota šios rūgšties dalis neitralizuojama su žinomos koncentracijos šarmo tirpiniu; čia pažymimas tam tikslui suvartotas šarmo tirpinio tūris. Jei neitralizuojama natrio hidroksidu, tai vyksta tokia reakcija:

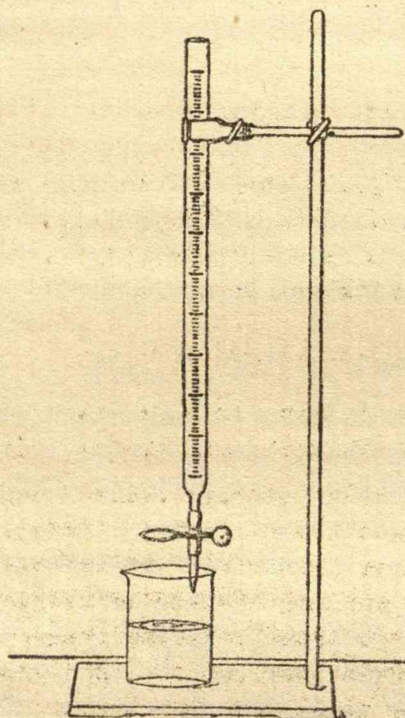


$$HCl + NaOH \rightarrow H_2O + NaCl.$$

Rūgšties tūris atmatuojamas žinomo tūrio lašintuvu (pipete) (83 pieš.) ir paskui įpilamas į stiklinę (burnos traukimu lašintuvas pripildomas iki bruožo). Sakysime, kad atmatuoti 25 cm.^{3} Žinomosios koncentracijos šarmo tirpinys yra biuretėje (84 pieš.), kuri pripildoma iki atviro galo žemutinio vamzdelio. Nudažius rūgšties tirpinį keliais lakmaus tirpinio lašais, pamažėl lašinamas šarmas. Po kurio laiko šarmo hidroksido jonas pradeda nudažyti tirpinį mėlynai toje vietoje, kur šarmas įteka į rūgšties tirpinį. Pamaišius, ši spalva nyksta, ir visas skystis lieka raudonas. Bet galiausiai pasiekiamas toks momentas, kada visas tirpinys įgauna tarpinę spalvą tarp mėlynos ir raudonos. Nedadėjus arba vieną lašą šarmo perdėjus, tirpinys pirmuoju atveju taps aiškiai raudonas, o antru — aiškiai mėlynas. Mėlynas ir raudonas lakmo popierius šio neitralaus tirpinio neveikiamas. Savaime aišku, kad tokia pat išdava būtų gauta ir tuo atveju, kai rūgštis būtų pilama į šarmą.



(83 pieš.)



(84 pieš.)

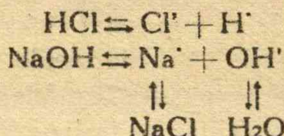
Šiems tikslams paprastai vartojami **normalūs tirpiniai**, turį vieną ekvivalentinį svorį šarmo arba rūgšties viename tirpinio litre. Dažnai naudojamasi N/10 tirpiniais. Tokio tirpinio koncentracija vadinama jo **titru**, o nežinomo tirpinio neitralizavimas su juo vadinamas **titracija**. Šio darbo metodo reikšmė yra ta, kad jei kartą tirpinių koncentracija kiekiškai buvo tiksliai nustatyta, tai, naudojantis tokiais tirpiniais, nereikalingi svėrimai, kurių vietoje tūrių matavimas gali būti įvykdomas daug greičiau. Išdava taip pat labai paprastai išskaičiuojama. Vienas normalaus šarmo litras turi 17 gr. hidroksilo, ir vienas normalios rūgšties tirpinys — 1 gr. vandenilio. Vienodi normalių tirpinių tūriai vienas antru tiksliai neitralizuojami. Jei 25 cm^3. chloro vandenilio rūgšties neitralizacijai suvartota 50 cm^3. normalaus šarmo, tai sakoma, kad rūgštis yra dvinormalė (2N). Jei suvartota 15 cm^3., tai rūgštis $\frac{15}{25}$, arba $\frac{3}{5}$N. Tikrajam chloro vandenilio svoriui išskaičiuoti, atminsime, kad vienas litras normalios druskos rūgšties turi 36,46 gr. HCl; suvartotieji 25 cm^3., yra ekvivalentiniai 15 cm^3. tikslaus normalaus tirpinio, taigi jie turi $\frac{15}{1000}$ ekvivalentinės druskos rūgšties arba $\frac{15}{1000} \cdot 36,46 = 0,5469$ gr. HCl.

Kiekinio analizo metodai, kuriais iš suvartoto žinomo tirpinio tūrio (93 pusl.) surandamas ieškomosios medžiagos kiekis, vadinami **tūrio analizo (voliumetriniais)** metodais. Jie reikalauja daug mažiau laiko, negu svorio analizo metodai, ir dažnai yra lygiai tikslūs. Todėl, jais noriai naudojamasi, ypač chemijos pramonėje, žalioms medžiagoms ir galutiniams produktams nustatyti ir fabrikacijos eigai kontroliuoti. Tokios medžiagos, kaip lakmus, kurių spalvos pasikeitimas rodo reakcijos pabaigą, vadinamos **indikatoriais**.

Neitralizacijos teorija. Neitraliame rūgšties ir šarmo mišinyje paprastomis reakcijomis negalima įrodyti vandenilio, nei hidroksilo jonų. Jis neturi charakteringojo šių jonų skonio ir nerodo reakcijų su indikatoriais. Lengvai galima nustatyti, kad sulig šiomis savybėmis įrodomieji jonai išnyksta, nes visas mišinio jonų skaičius yra daug mažesnis negu skyrium matuojamų tirpinių jonų skaičių suma. Elektrolizo indas (82 pieš. 237 pusl.) pusiau pripildomas stiprios rūgšties, pav. chloro vandenilio rūgšties praskiestu tirpiniu N/4, o paskui po rūgšt. įleidžiamas na-

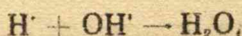
trio hidroksido N/4 tirpinio lygaus tūrio sluogsnis. Jei dabar įjungsime srovę, tai ampermetro rodyklė smarkiai pakryps (sakysime 1,5 amp.). Sumaišius abu sluogsniu, srovės jėga žymiai sumažės (maždaug 0,5 ampero). Aiškinama tuo, kad kaip tik laidžiausi elektrai (geriausiai leidžią elektrą) jonai, t. y. vandenilio bei hidrosilo jonai, išnyko.

Bendroji neitralizacijos proceso schėma yra:



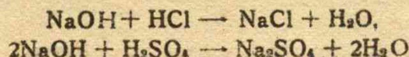
$$HCl \rightleftarrows Cl' + H^{\cdot}$$
$$NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'$$
$$\uparrow\downarrow \quad \downarrow\uparrow$$
$$NaCl \quad H_2O$$

Normaliame tirpiny chloro vandenilio rūgšties jonizacija lygi 0,785; ir ji dar didėja, kai rūgštis praskiedžiama šarmo tirpinio vandeniu. Panašiai, natrio hidroksido jonizacija yra daugiau kaip 0,73. Taigi, didžiausia dalis paimtų reakcijai medžiagų susideda iš jonų. Bet vandenilio bei hidroksilo jonai susijungia, $H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O$, beveik visiškai, nes vanduo labai mažai disocijuoja (241 pusl.). Tirpinys dabar pusiau normalus, ir tik 0,27 Cl' ir Na˙ jonų susijungia į molekulas (242 pusl.). Jei tirpinys dar daugiau praskiestas, tai ši trupmena dar mažesnė ir praktiškai visai nepaisoma. Visa, kas buvo pasakyta apie šią rūgštį ir šį šarmą, galima aplamai taikyti kiekvienos stiprios rūgšties ir šarmo neitralizacijos procesui. Todėl, **visoms stiprių rūgščių ir šarmų neitralizacijoms išreikšti galime rašyti vienas paprastąsias lygtis:** neišleisdami iš proceso nieko esmingo.



$$H^{\cdot} + OH' \rightarrow H_2O,$$

Paprastai lygtys taip rašomos:



$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O,$$
$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

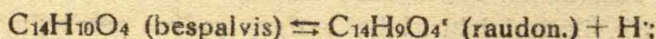
jos taikomos reikšti procesui, nėsant vandenio. Neitralizacijos procesui praskiestąme tirpiny išreikšti sujungiamu į vienas lygtis du procesu: vandens pasigaminimas ir druskos pasigaminimas. Neitralizacijos procesas kartais klaidingai suprantamas, priėmus, kad jis vyksta dėl didelio palinkimo į druskos gaminimąsi.

Kaip matome, neitralizacija yra reiškinys, tiesiog priešingas hidrolizui (117 ir 241 pusl.). Pirmasis procesas visuomet vyksta iki galo, o pastarasis, paprastai, eina labai apribotai.

Indikatoriai. Indikatoriai yra medžiagos, kurios kitų medžiagų akivaizdoje nusidažo arba griežtai pakeičia savo spalvą. Pav., fenolftalejinas (256 pusl.) rūgščių (t. y. vandenilio jono) akivaizdoje bespalvis, o šarmų (t. y. hidroksilo jono) akivaizdoje — raudonas arba rausvas. Lakmus rūgščių nudažomas raudonai, o šarmų — mėlynai. Spalvos pasikeitimas kiekvienu atveju pareina nuo chemiškos reakcijos. Bet kadangi indikatoriais naudojamasi tik dėl jų nusidažymo savybės, ir jų imami labai menki kiekiai, tai rūgšties ir šarmo kiekis, suvartojamas indikatoriaus pėdsakų spalvai pakeisti, toks nežymus, kad jo galima visai nepaisyti.

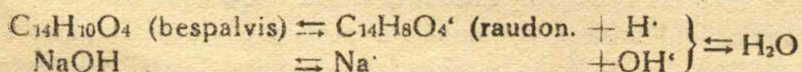
Paprastieji indikatoriai yra:

Fenolftalejinas, $C_{14}H_{10}O_4$ — bespalvė medžiaga ir labai silpna rūgštis, nežymiai disocijuota į jonus:



$$C_{14}H_{10}O_4 \text{ (bespalvis)} \rightleftarrows C_{14}H_9O_4' \text{ (raudon.)} + H^{\cdot};$$

neitraliame arba rūgščiame tirpiny šis junginys dėl to yra bespalvis. Kai šarmas pamažėl dedamas į rūgštį, turinčią truputį fenolfalejino, tai rūgštis iš pradžių visai neitralizuojasi. Tik tada, kai šis neitralizacijos momentas yra pasiektas, nežymus hidroksilo jono perteklius jungiasi su fenolftalejino vandenilio jono pėdsakais; pirmiau nurodyta pusiausvyra pastumiama į priekį, ir pasigamina pastebimas raudonojo neigiamo jono kiekis.



$$\begin{matrix} C_{14}H_{10}O_4 \text{ (bespalvis)} \rightleftarrows C_{14}H_8O_4' \text{ (raudon.} & + H^{\cdot} \\ NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} & + OH' \end{matrix} \Big\} \rightleftarrows H_2O$$

Šis indikatorius rodo ir labai mažų vandenilio jono kiekių buvimą; jis yra jautrus rūgščiai (vandenilio jonui). Taigi jis gali būti vartojamas stiprių ir silpnų rūgščių titracijai. Tačiau geriau imti stiprūs šarmai; jei imtume silpną šarmą, reikėtų pridėti žymus jo perteklius, kol pasireikštų raudonas nusidažymas. Spalvos pakitėjimas, kaip beveik visų kitų indikatorių, taip ir čia pareina nuo dažų medžiagos sudėties (konstitucijos) pakitėjimo, kai ji pasireiškia disocijuotame arba nedisocijuotame stovyje.

Lakmus yra naturalus nežinomos chemiškos struktūros dažas, randamas tam tikrose dedervinių rūšyse (Flechtenarten).

Metiloranžas $(CH_3)_2NC_6H_4.N:N·N·C_6H_4SO_3Na$ yra sudėtinis organiškas junginys, kuris rūgščiame tirpiny įgauna raudoną spalvą, o šarminiame — geltoną. Metiloranžas, priešingai fenolftalejinui, yra jautrus šarmui (hidroksilo jonui). Jis naudojamas stipriems ir silpniems šarmams titruoti.

Raudonas kongas yra sudėtinės struktūros rūgšties natrio druska (žiūrėk dažų). Neitraliame arba šarminiame tirpiny jis yra raudonos spalvos, o rūgštys jį nudažo mėlynai. Popierius, nudažytas raudonuoju kongu, priešingai lakmui ir pagal rūgšties stiprumą nevienodai nusidažo. Lakmaus popierius visų rūgščių nudažomas vienodai raudonai, išskyrus silpniausias rūgštis.

Tirpinys yra neitralus tada, kada jis turi absoliutinę (10^{-7} litre) ir reliatyvią (1 : 1) vandenilio bei hidroksilo jonų koncentraciją, kaip antai: gryniausias vanduo. Acidimetrijos ir alkalimetrijos indikatoriai turi labai artimą spalvos pakitėjimo tašką. Metiloranžas darosi geltonas jau tam tikrame visai silpnai rūgščiame tirpiny (bemaž 10^{-5} H˙ jonai litre), fenolftalejinas darosi bespalvis tam tikrame silpnai šarminiame tirpiny (10^{-8} H˙ jonai litre). Lakmus, priešingai, rodo beveik tikrąjį neitralų tašką. Taigi alkalimetrijos ir acidimetrijos indikatoriai keičia spalvą ne neitraliame taške, bet visai apibrėžtose H˙ jonų koncentracijose (šio fakto reikšmės žiūr. 263 pusl.).

Keletas specijalių indikatorių jau buvo minėta. Pav., jau žinome, kad krakmolo emulsija vartojama jodo pėdsakams surasti (155 pusl.). Kalio permanganatas taip stipriai nudažytas, kad jis yra pats sau indikatorius (218 pusl.).

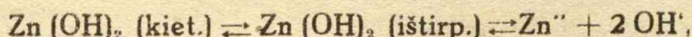
Silpnai disocijuotų medžiagų neitralizacija. Jei rūgšties ir šarmo tirpiniai koncentruoti arba tik silpnai disocijuoti, tai neitralizacija vyksta iš esmės tuo pačiu būdu. Vienintelis skirtumas yra tas, kad jų molekulų disocijacija vyksta pamažėl tuo matu, kokiu suvartojami jų vandenilio bei hidroksilo jonai. Tik visam molekuliškai sujungto vandenilio ir hidroksilo kiekiui perėjus į jonų stovį ir susijungus į vandenį, bus pasiektas neitralus stovis.

Iš to seka, kad neitralizacijai reikalingo šarmo arba rūgšties **kiekis** negali būti matas stiprumui. Neitralizacijai reikalingas kiekis kiekvienu atveju suvartojamas pagal lygtis.

Jei šarmas labai silpnas, o suvartotoji rūgštis stipri, tai tirpinys, susidaręs ekvivalentinių rūgšties ir šarmo kiekių sumaišymu, turės silpnai rūgščią reakciją. Jei vartojamas indikatorius, kuris keičia spalvą tiksliai neitraliame tirpiny, tai, šiam stoviui pasiekti, teks suvartoti truputį mažiau negu ekvivalentinis rūgšties kiekis. Jei titruojant norima gauti tikslūs rezultatai, tai reikia naudotis indikatorium, kuris keičia spalvą tik tam tikrame visai silpnai rūgščiame tirpiny (metiloranžas). Analogišku būdu gaunama, kad silpnoms rūgštims titruoti reikia vartoti rūgščiai jautrus indikatorius (fenalftalejinas).

Neitralizacijos procesas vyksta labai greitai, ir vandenilio bei hidroksilo jonai tuoj iš molekulų naujai gaminami. Todėl, šių jonų koncentracija gali būti matuojama tiktai procesu, kuriuo jonai suvartojami lėtai arba visai jie nesuvartojami. Šiam tikslui tinka elektros laidumo nustatymas (236 pusl.).

Jei rūgštis arba šarmas vandeny tirpsta labai mažai, — to pavyzdys yra cinko hidroksido ištirpimas praskiestoje rūgštyje, — tai prisideda dar nauja pusiausvyra. Rūgštis pradeda reaguoti į mažą ištirpusio šarmo kiekį. Kai tik ištirpusioji dalis suvartota, tirpimo procesas eina toliau ir dėl to susidaro tokios pusiausvyros:

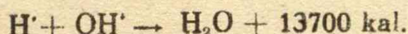


$$Zn(OH)_2 \text{ (kiet.)} \rightleftarrows Zn(OH)_2 \text{ (ištirp.)} \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\,OH',$$

ir hidroksilo jonai gaminami tol, kol bus suvartotas visas cinko hidroksidas. Šildymu šis procesas pagreitinamas.

Jei rūgštis ir šarmas netirpsta, ir reikia pagaminti jų druska, tai geriausia jie lydyti augštoje temperatūroje.

Neitralizacijos termochemija. Pirmiau išdėstytas neitralizacijos paaiškinimas daugeliu faktų patvirtinamas. Neitralizacijos procesą lydi žymus šilimos išsiskyrimas. Neitralizuojant vienodus **stiprių rūgščių ir šarmų vandenilio ir hidroksilo jonų kiekius praskiestame tirpiny, išsiskiria visuomet vienodi neitralizacijos šilimos kiekiai,** būtent: 13700 kal. ekvivalentiniams svoriams. Jeigu procesas ypač gamintų druską, tai išsiskyrusioji šilima galėtų būti kiekvienai druskai vienoda. Pav., sauso kalio chlorido ir natrio jodido pasigaminimo šilimos yra atitinkamai 10120 kal. ir 7030 kal., bet tirpiny gaminimosi šilimos yra vienodos. Aiškinama tuo, kad neitralizacijos procesas yra vandens pasigaminimas iš jonų:



$$H^{\cdot} + OH' \rightarrow H_2O + 13700 \text{ kal.}$$

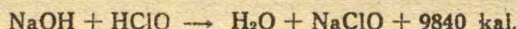
Mūsų išvados patvirtinamos dar tuo, kad neitralizacijos šilima koncentruotų tirpinių arba tokių šarmų ir rūgščių, kurie nėra visai suskaidyti jonais, kiekvienu atveju yra skirtinga. Natrio hidroksido ir silpniau diso-

cijuotos floro vandenilio rūgšties praskiestų tirpinių neitralizacijos termochemiškosios lygtys yra tokios:



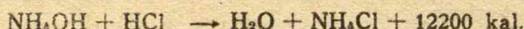
$$NaOH + HF \rightarrow H_2O + NaF + 16270 \text{ kal.}$$

Kadangi natrio floridas visiškai disocijuotas jonais, tai vienintelis šio ir pirmiau minėto atsitikimo skirtumas yra tas, kad floro vandenilio iš pradžios didesnė dalis būna molekuliniame stovyje. Tas faktas, kad šilimos išsiskyrimas šiuo atveju yra didesnis, rodo, kad rūgšties skaidymasis jonais lydimas šilimos išsiskyrimo (palyg. 177 pusl.). Jei natrio šarmas neitralizuojamas hipochloritine rūgštimi, tai nukrypimas bus beveik tas pats, tik priešingos krypties.



$$NaOH + HClO \rightarrow H_2O + NaClO + 9840 \text{ kal.}$$

Natrio hipochloritas labai stipriai disocijuotas. Mažesnis šilimos išsiskyrimas pareina nuo to, kad silpnai jonizuota hipochloritinė rūgštis, disocijuodama jonais, absorbuoja dalį neitralizacijos šilimos. Ir amonio hidroksido su betkokia stipria rūgštimi neitralizacijos šilima yra mažesnė už normalų dydį:



$$NH_4OH + HCl \rightarrow H_2O + NH_4Cl + 12200 \text{ kal.}$$

Susidariusioji druska visiškai disocijuota jonais. Taigi amonio hidroksido skaidymasis jonais lydimas šilimos absorbcijos (sugėrimo).

Tūrio kitimas neitralizuojant. Jei rūpestingai išmatuosime **stiprių** rūgščių ir šarmų tirpinius prieš juos sumaišydami ir palyginsime su neitralaus mišinio tūriu, tai visuomet konstatuosime tūrį padidėjus. Jei paimsime po vieną litrą normalaus šarmo ir normalios rūgšties, tai mišinio tūris visuomet bus 20 cm^3 didesnis už abiejų paimtųjų tirpinių tūrių sumą. Silpniau disocijuotose rūgštyse ir šarmuose tūrio kitimas bus netaisyklingas, nes čia turi įtaką ir kiti veiksmai.

Mišrieji jonogenai ir dvigubos druskos.

Paprastai iš vienavalenčio jono, kaip antai chlorato jono (ClO'_3), susidaro tik viena druskos rūšis (žiūrėk 161 pusl.); gaunama **neitrali**, arba **normali**, druska, kaip antai $KClO_3$ arba $NaClO_3$. Rūgštis, kaip antai chlorato rūgštis, vadinama **vienabaze rūgštimi**, nes jos molekula reaguoja tik su vienu šarmo ekvivalentu. Tačiau, jei anijonas arba katijonas yra daugiavalentis, tai galimi keli atvejai:

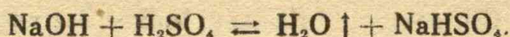
Iš CO_3'' anijono susidaro:
- H_2CO_3—rūgštis
- Na_2CO_3—neitrali druska
- Na_2HCO_3—rūgšti druska
- $NaKCO_3$—mišra druska

Iš $Ca^{\cdot\cdot}$ katjono sucidaro:
- $Ca(OH)_2$—šarmas,
- $CaCl_2$—neitrali druska,
- $Ca(OH)Cl$—bazinė druska[1]
- $CaCl(OCl)$—mišra druska.

[1] Šiuo atveju bazinė druska neturi šios paprasčiausios sudėties.

Anglio rūgštis yra dvibazė rūgštis ir kalcio hidroksidas — dvirūgštis šarmas. Abu pastaruoju vienos ir antros eilės junginiu yra **maišyti jonogenai.** Jie pasižymi tuo, kad turi daugiau negu dvi radikalų rūši ir tirpiny disocijuoja daugiau negu dviejų rūšių jonais.

Rūgščiosios druskos. Rūgščiosios druskos gaunamos, veikiant rūgštį puse neitralizacijai reikalingo šarmo kiekio ir išgarinus gautąjį tirpinį:



$$NaOH + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O \uparrow + NaHSO_4.$$

Iš vienabazės rūgšties, pav. chloro vandenilio rūgšties, lygiose sąlygose būtų susidaręs normalios druskos ir laisvos rūgšties mišinys, o ne vienintelis junginys.

Rūgščiosios druskos taip pat susidaro, veikiant rūgšties pertekliumi kitas druskas (115 pusl.). **Rūgščioji druska** savo sudėtimi užima vietą tarp pačios rūgšties ir normalios druskos; joje tik dalis rūgšties vandenilio yra pavaduota metalu. Tokia druska pagal jos sudėtį vadinama rūgščia, bet pagal reakciją į lakmų ji nėra visados rūgštis. Tai pareina nuo to, ar jos tirpinys turi pakankamą vandenilio jonų kiekį, kad galėtų veikti indikatorius. Rūgštus natrio sulfatas disocijuoja jonais $Na^{\cdot}$ ir $HSO_4{}'$, bet pastarasis jonas net ir vidutiniškai praskiestame tirpiny dar disocijuoja į $H^{\cdot}$ ir $SO_4{}''$ (254 pusl.). To dėliai jo tirpinys tikrai yra rūgštus. Iš rūgštaus natrio karbonato, $NaHCO_3$, susidaro $Na^{\cdot}$ ir $HCO_3{}'$, bet $HCO_3{}'$ jonas atskelia tiek mažai vandenilio jonų, kad jų indikatoriais negalima įrodyti. Taigi iš šios rūgščios druskos susidaro į lakmų neitraliai reaguojąs tirpinys[1].

Bazinės druskos. Pagal rūgščias daugiabazių rūgščių druskas yra ir daugiarūgščių bazinių druskų šarmų, apie kuriuos galime visai panašiai samprotauti. Pav., natrio hidroksidas sudaro tik vieną neitralią druską. Priešingai, švino hidrokside, $Pb(OH)_2$ galima vienas hidroksidas pavadinti neigiamu radikalu, neliečiant antro. Gautas tuo būdu bazinis švino chloridas, $Pb(OH)Cl$,

---

1 Dėl hidrolizo „neitralios" natrio karbonato, Na_2CO_3, druskos tirpinys faktinai reaguoja šarmiškai. Druskoms taikomi pavadinimai „rūgšti", „bazinė" ir „neitrali" pažymi tik jų sudėtį, o ne chemiškąsias savybes.

vadinamas švino oksichloridu. Bazinės druskos paprastai vandeny netirpsta.

Mišrosios druskos. Mišrosios druskos, kaip antai kalio-natrio karbonatas, $KNaCO_3$ (žiūrėk silikatų), galima gauti neitralinant rūgštį puse vieno šarmo apskaičiuoto kiekio ir puse kito šarmo arba maišant ekvivalentinius paprastų druskų kiekius. Visai atitinkamai galima gauti ir dvirūgščio šarmo maišytos druskos. Mes pamatysime, kad $2KNaCO_3$ yra tas pat, kas $K_2CO_3 + Na_2CO_3$, ir kad $2CaCl(OCl)$ taip pat galima rašyti $CaCl_2 + Ca(OCl)_2$ pavidalu. Kadangi kolkas dar neturime bendro metodo molekuliniams kietųjų medžiagų svoriams nustatyti, tai negalima spręsti, katra tų dviejų formulų — teisingesnė (žiūrėk, tarp kita ko, chloro kalkių 186 pusl. ir kalcio). Išskyrus bazines ir rūgštines druskas[1], daugumas tokių junginių laikomi molekuliniais dviejų druskų junginiais ir vadinami **dvigubomis druskomis.**

Dvigubos druskos. Junginiai panašios sudėties, kaip antai geležies (2) amonio sulfatas, $FeSO_4 . (NH_4)_2 . SO_4 . 6H_2O$, yra labai gausūs. Jie vadinami **dvigubomis druskomis,** nes susideda iš dviejų skirtingų druskų, ir lengvai gaunami krištolinimu iš tirpinio, turinčio abi druski. Tirpiny jie susiskaido į abi sudedamąsias druskas, o pastarosios, savo ruožtu, disocijuoja jonais. Rūgštūs dvigubos druskos radikalai beveik visuomet būna lygūs.

Kiekviena dvigubos druskos rūšis turi savąsias skirtingas savybes, kurios nepareina nuo kitų, tirpiny esančių, medžiagų prigimties. Kadangi dvigubos druskos dažnai labai lengvai gaunamos grynu pavidalu, tai jomis dažnai naudojamasi tam tikros jonų rūšies tirpiniui gaminti.

Chemiškų jonų reakcijų rūšys.

Jonams pobūdingos tokios penkios chemiškų procesų rūšys: 1. Skaidymasis jonais arba jonų jungimasis molekulomis, 2. jono pavadavimas kita medžiaga, 3. sudėtinių jonų susiskaidy-

[1] Bazinių druskų formulos dažnai rašomos tokiu pavidalu, tarytum, jos būtų molekuliniai junginiai, kaip antai $Cu(OH)_2 . CuCl_2$ arba net $CuO . CuCl_2 . H_2O$, vietoj — $Cu(OH)Cl$.

mas ir susidarymas, 4. dviejų jonų rūšių krovinių kitėjimas, 5. dviejų jonų rūšių elektros apkrovimas ir iškrovimas. Pirmiau minėtuose skyriuose kiekviena šių grupių buvo daugeliu pavyzdžių išaiškinta.

Jonų skaidymasis ir jungimasis. Šios rūšies procesai vyksta visados, kada koks nors jonogenas ištirpinamas vandeny (skaidymasis) arba kai tokios medžiagos tirpinys išgarinamas (jungimasis). Jonų skaidymasis ir jungimasis vyksta ir tada, kada maišomi dviejų jonogenų tirpiniai. Pastaruoju atveju vyksta štai kas:

1. dvi druskos gamina dvi druskas (247 pusl.).
2. iš rūgšties ir druskos susidaro druska ir rūgštis (257 psl.)
3. iš šarmo ir druskos susidaro druska ir šarmas (257 pusl.)
4. iš rūgšties ir šarmo susidaro vanduo ir druska (neitralizacija).

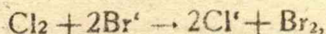
1. vyksta iki galo tik tada, kai mažiausiai vienas susidarančiųjų junginių netirpsta, 2. ir 3. vyksta iki galo, kai vienas susidarančiųjų junginių silpnai disocijuoja arba netirpsta arba kai jis turi šiedvi savybi kartu. 4. Beveik visada vyksta iki galo, nes vanduo, aplamai, mažiau disocijuotas į jonus negu koks nors kitas šios sistėmos junginys.

Jono išstūmimas: metalų įtempimo eilė. — Metalai, kaip antai cinkas, aliuminis, iš praskiesto tirpinio išstumia vandenilį (57 pusl.):



$$Zn + 2H^{\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Panašiai floras išstumia chlorą (159 pusl.), o chloras išstumia iš jono stovio bromą (147 pusl.):



$$Cl_2 + 2Br' \rightarrow 2Cl' + Br_2,$$

o bromas išstumia iš jodo jono jodą. Kiekviena šių reakcijų vyksta nepareinamai nuo kito jono rūšies.

Visai tuos pačius santykius sutinkame ir teigiamuosiuose jonuose. Cinkas išstumia iš jono stovio ne tiktai vandenilį, bet ir kitus metalų grupės elementus, kaip antai, geležį, šviną, varį ir sidabrą. Švinas išstumia varį ir sidabrą, bet neišstumia

cinko ir geležies. Varis išstumia sidabrą. Taigi metalus galime suskirstyti į tokią eilę, kurioje kiekvienas metalas išstumia paskui jį stovinčius ir pats išstumiamas prieš jį stovinčių. Ši eilė vadinama metalų įtempimo eile, nes normalių jų druskų tirpinių elektrolizui reikalinga kiekvienam metalui išskirti elektrovaros jėga mažesnė už elektrovaros jėgą, reikalingą prieš jį stovinčiam kalbamosios eilės metalui. (Žiūrėk elektrovaros jėgų).

Metalų įtempimo eilė:

Šarminiai metalai
Žemės šarmų metalai
Magnis
Aliuminis
Manganas
Cinkas
Chromas
Kadmis
Geležis
Kobaltas
Nikelis
Alavas
Švinas
Vandenilis
Varis
Arsenas
Bismutas
Stibis
Gyvsidabris
Sidabras
Paladis
Platina
Auksas

Šioje eilėje yra daug svarbių, metalų savybes liečiančių, faktų, ir ji reikia atminti, nes yra raktas tiems procesams suprasti, kuriuose suvartojamas arba išskiriamas laisvas metalas. Ši eilė taip pat rodo chemišką metalų aktingumą. Pirmieji šios eilės nariai daug lengviau ore oksiduojasi negu paskutiniai. Metalai, esą eilėje po vario, ore visai nesioksiduoja. Priešingai, einančių nuo mangano imtinai iki kadmio, metalų oksidai, pakaitinti vandenilio srovėje, pereina į žemesnius oksidus, betjie nevisiškai redukuojami. Kadmio ir po jo stovinčių metalų oksidai lengvai redukuojami. Gyvsidabrio ir keturių paskutinių metalų oksidai susiskaido jau tiktai kaitinami. Panašiu būdu ši eilė rodo metalų elgimąsi ir su kitais elementais.

Ypač įsidėmėtina vandenilio padėtis. Metalai, stovį prieš vandenilį, paprastai neužeinami gamtoje[1] laisvuoju pavidalu, o visi po vandenilio esą metalai užtinkami junginių pavidalu ir laisvame stovyje. Šis faktas aiškinamas tuo, kad prieš vandenilį stovį metalai, veikdami ilgesnį laiką paprastą vandenį, išstumia vandenilio jonus ir pereina į junginius. Po vandenilio esą metalai neišstumia vandenilio ir daug mažiau veikiami visų tų medžiagų, kurios turi reikšmės, chemiškai keičiantis mineralams gamtoje. Dėl to jie dažniausiai užeinami laisvam stovy.

---

[1] Laisvo pavidalo švino ir alavo užeinama labai retai. Geležies su nedideliu kobalto ir nikelio kiekiu dažnai būna meteorituose.

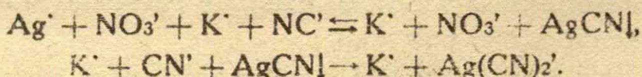
Neigiamieji jonai galima panašiu būdu irgi suskirstyti į eilę[1].

Sudėtinio jono skaidymasis arba gaminimasis. Kada redukcijos priemonė, kaip antai vandenilio peroksidas, veikia praskiestą permanganato tirpinį, tai sudėtinis jonas MnO_4' redukuojamas į Mn'' ir vandenį. Kitas, čia priklausąs, pavyzdys yra JO_3' jono redukcija jodo vandenilio rūgštimi (193 pusl.), kur pasigamina laisvas jodas ir vanduo:



$$H^{\cdot} + JO_3' + 5H^{\cdot} + 5J' \rightarrow 3H_2O + 3J_2.$$

Priešingas procesas, t. y. sudėtinio jono gaminimasis, vyksta, kai į sidarbo druskos tirpinį įdedamas kalio cijanido perteklius. Iš pradžios iškrinta sidabro cijanidas, o paskui šis junginys susijungia su cijano jono pertekliumi:



$$Ag^{\cdot} + NO_3' + K^{\cdot} + NC' \rightleftarrows K^{\cdot} + NO_3' + AgCN\downarrow,$$
$$K^{\cdot} + CN' + AgCN\downarrow \rightarrow K^{\cdot} + Ag(CN)_2'.$$

Susidaro tirpstąs kalio sidabro cijanidas, kuris nėra dviguba druska, o yra *kompleksinės* rūgšties $HAg(CN)_2$ druska. Šis junginys tirpiny beveik visai nesiskaido į kalio cijanidą ir sidabro cijanidą.

Dviejų jonų krovinių keitimasis. Šio atsitikimo pavyzdžiu yra chloro gaminimasis (109 pusl.). Mangano tetrachlorido skaidymasis vyksta tuo būdu, kad keturiavalentis manganas sykiu su dviem chloro jonais nustoja dviejų krovinių.



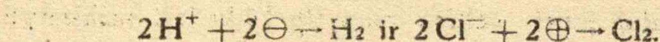
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4Cl' \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2Cl' + Cl_2.$$

Dažnai krovinių netenka ir juos įgyja metalų jonai, turį įvairius valentingumus, pav. geležies ir alavo.

Apkrovimas dviejų jonų elektra ir jos iškrovimas. Jonai iškraunami kiekviename elektrolize. Pav., kai chloro vandenilio rūgštis suskaidoma srove, turime:

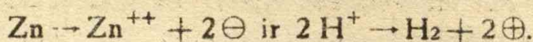
---

[1] Norint išvengti nesusipratimų, tenka pabrėžti, kad įtempimo eilė neturi nieko bendro su vieno radikalo pavadavimu kitu radikalu, esant abipusiam skilimui. Elemento padėtis įtempimo eilėje nustato reliatyvų jo aktingumą *laisvame* stovyje ir turi reikšmės tik toms reakcijoms, kuriose *laisvasis elementas* išstumia kitą sujungtą elementą.



$$2H^{+} + 2\ominus \rightarrow H_2 \text{ ir } 2Cl^{-} + 2\oplus \rightarrow Cl_2.$$

Prasidėjus poliarizacijos srovei, vyks priešingas procesas. Apkrovimas ir iškrovimas vyksta kiekviename paprastame galvaniškame elemente, pav., tirpstant cinkui praskiestoje sieros rūgštyje ir darantis cinko sulfatui (57 pusl.):



$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2\ominus \text{ ir } 2H^{+} \rightarrow H_2 + 2\oplus.$$

Pirmuoju atveju cinko stiebas lieka neigiamai apkrautas, o antrąsias lygtis platinos viela, ant kurios atsipalaiduoja vandenilis, — teigiamai apkrauta.

Vienalaikis dviejų arba kelių jonų reakcijų vykimas. Jodato rūgšties ir jodo vandenilio reakcijoje susiskaido sudėtinis jonas (JO_3') ir tuo pat laiku keičiasi kitų jonų kroviniai (J' pereina į J_2 ir H' suvartojamas vandeniui gaminti). Painesnės šios rūšies jonų reakcijos dažnai pasitaiko.

Kiti jonogenų gaminimosi būdai.

Jonogenai gali visuomet būti gaminami atitinkamų jonų susijungimu; be to, yra dar daugelis ir kitų būdų jonogenams gaminti, kuriais jie gaminasi be tirpiklio, iš chemiškų jonogenų sudedamųjų dalių, kada jos nėra jonų stovyje. Mes jau turėjome progos susipažinti su daugeliu rūgščių, šarmų ir druskų gaminamų būdų, kuriuos vartojant, nevyksta jonų reakcija.

Rūgštys ir šarmai. Beveik visos deguonies rūgštys galima pagaminti iš anhidridų, kurie nėra jonogenai, ir iš vandens. Šis gaminimo būdas tinka fosforo rūgščiai (34 pusl.), sieros rūgščiai, hipochloritinei rūgščiai ir daugeliui kitų rūgščių. Visos halogenų vandenilio rūgštys galima pagaminti jų sudedamųjų dalių sujungimu. Daugelis rūgščių susidaro iš kitų, jas pakaitinus; pav., chlorato rūgštis iš hipochloritinės rūgšties ir fosforo rūgštis iš fosforitinės rūgšties.

Šarmai susidaro, metalų oksidams susijungus su vandeniu (72 pusl.).

Druskos. Sausai druskoms gaminti būdų labai daug. Daugelis druskų susidaro tiesioginiu elementų susijungimu, pav. chloridai (112 pusl.), sulfidai (4 pusl.) ir kitos paprastosios drus-

kos. Daugelis jų susidaro iš kitų druskų, redukuojamų ar oksiduojamų, pav. kalio chloridas iš kalio chlorato (31 pusl.) arba kalio perchloratas iš kalio chlorato (197 pusl.). Dažnai druskoms gaminti taikomos redukcijos arba oksidacijos priemonės, pav. kalio nitrito gaminimas iš jo nitrato arba švino sulfato — iš švino sulfido. Beveik visos deguonies druskos galima gauti, jungiat du oksidu, pav. kalcio karbonatas iš kalcio oksido ir anglio dijoksido. Amonio druskos susidaro amonijako dujų susijungimu su rūgštimis (119 pusl.).

Druskoms gaminti naudojamasi bendrais, dabar nurodytais, metodais, taip pat ir jonų reakcijų metodais. Kiekvienu atveju išrenkamos pigiausios imamosios medžiagos, ir naudojamasi paprasčiausiu metodu.

Pratimai.

1. Išaiškinkite kalio bromido įtaką vario bromido (245 pusl.) jonizacijai?

2. Tinkamai išaiškinkite, eidami 248 pusl. išvesta schėma, bario sulfato (250 pusl.), silicio rūgšties nusodinimą iš natrio silikato (256 pusl.), cinko hidroksido—iš cinko sulfato (257 pusl.), sidabro chlorido — iš sidabro sulfato; chloro vandenilio išsiskyrimą iš valgomosios druskos ir fosforo rūgšties.

3. Pasakykite fiziškąsias ir chemiškąsias jodo jono ir vandenilio jono savybes (250 pusl.).

4. Išaiškinkite rūgščią geležies chlorido tirpinio reakciją (251 pusl.).

5. Išvardinkite visas (fiziškas ir chemiškas) kalio hidroksido, chloro vandenilio ir sieros rūgšties (palyg. 243 pusl.) tirpinių sudedamųjų dalių savybes.

6. Kokia moliarinė koncentracija (168 pusl.) vandenilio jono N/10 sieros vandenilio (240 pusl.) ir N/10 acto rūgšties tirpinyje, natrio jono N/2 natrio chlorido ir vario jono ($Cu^{\cdot\cdot}$) N vario nitrato tirpinyje?

7. Išreikškite, naudodamiesi 256, 260 ir 261 pusl. išvestosiomis lygtimis, kaip chloro vandenilio rūgštis veikia magnio hidroksidą ir cinko hidroksidą?

8. Formuluokite ir išaiškinkite sieros rūgšties ir kalio permanganato reakciją (218 pusl.) ir sieros rūgšties ir kalio bichromato reakciją.

9. Kokia išvada galima padaryti iš to fakto, kad rūgštaus natrio sulfido (natrio hidrosulfido, NaHS) tirpinys reaguoja neitraliai (265 pusl.)?

10. Nurodykite reakciją, kuria iš dviejų tirpstančių druskų susidaro dvi netirpstanti druski.

11. Prie kokių jonų reakcijų rūšių priklauso jodo ir sieros vandenilio reakcija (155 pusl.) ir magnio ir vandens reakcija (56 pusl.)? Formuluokite pirmąją reakciją sulig 244 pusl. duota schėma.

12. Iš kokių metalų, be platinos, galima pagaminti tinkami elementui elektrodai?

13. Kokiu būdu galima gauti grynas vandeninis $HAg(CN)_2$ rūgšties tirpinys (269 pusl)?

14. Formuluokite jodo vandenilio rūgšties ir vario sulfato elektrolizą, naudodamiesi vario elektrodais.

XX SKYRIUS.

Siera ir sieros vandenilis (dihidrosulfidas).

Buvimas gamtoje. Laisvosios sieros yra vulkanų šalyse; Ji būna sumišusi su gipsu ir kitais mineralais ir užpildo pemzos tuštumas. Uoliena, turinti mineralą, vadinama g y s l o t a. Kai kur surasta ir nevulkanų kilmės sieros klodų, susidariusių bakterijų veikimu, kaip antai Luizijanoje. Daugelis sieros junginių užeinami gamtoje mineralais, kurie ypačiai svarbūs dėl kitų sudedamųjų dalių. Gamtoje užeinama gana gausiai metalų sulfidų, kaip antai piritas (FeS_2), vario sulfidas (sieranaugė) ($CuFeS_2$), švino žibutis (PbS), cinko apgavikas (blendė) (ZnS); taip pat ir sulfatai — gipsas ($CaSO_4 . 2H_2O$), baritas ($BaSO_4$) ir celestinas ($SrSO)_4$. Siera yra sudedamoji baltymo ir kitų gyvulių kūno medžiagų dalis.

Gaminimas. Didžiausias sieros kiekis gaunamas paprastu lydymu žemomis temperatūromis iš (turinčios ją) vulkanų uolienos. Skysta siera tekinama į medines lytis (formas), kuriose ji kietėja. Prekybai eina vadinamoji l a z d e l i n ė s i e r a. Kaikuriems tikslams ši siera pakankamai švari. Norėdami gauti grynesnę sierą, ją pervaro molinėse retortose. Garai eina į didelę išmūrytą kamerą ir kondensuojasi ant sienų ir ant dugno smulkių miltelių pavidalu. Prekyboj jie vadinami s i e r o s g ė l ė m i s. Kai kamera įsikaitina, siera suskystėja; ir tada ji leidžiama ir pilama į lytis.

Didžiausioji prekybinės sieros dalis gaunama iš Sicilijos: bemaž 400.000 tonų; Šiaurės Amerika gamina apie 300.000 tonų. Iš Japonijos taip pat gaunama sieros. Kiti jos šaltiniai yra Ispanija, Sibiras, Kaukazas. Amerikos rinkoje Sicilijos siera pastaraisiais metais išstumta vietinės.

Maži sieros kiekiai gaunami ir iš polisulfidų (kurie duoda nuosėdų sierą), kaipo pašalinį produktą Chanc'o procese (žiūrėk toliau), ir iš suvartotų medžiagų, gaunamų valant šviečiamąsias dujas nuo sieros.

Fiziškosios savybės. Svarbiausia fiziškoji sieros savybė yra ta, kad ji pasireiškia keliomis visai apibrėžtomis kietomis lytimis.

1. Naturalioji (gamtos) siera geltona, lyg. jos svoris 2,06. Ji vandeny beveik visai netirpsta, bet gerai tirpsta anglio sulfide (40 dalių 100-te 18° temperatūroj) ir sieros monochloride. Jos krištolai turi rombinę sistėmą. Siera, gauta tirpinio išgarinimu, visais žvilgsniais tolygi naturaliajai sierai. Lazdelinė siera yra ta pati medžiaga, bet sutrukdyto krištolų augimo; ji turi tik **krištolinį pavidalą,** o neturi griežtai apibrėžtos krištolų lyties (formos). Dėl krištolų lyties ši siera vadinama **rombine siera.**

2. Jei leisime didesnio išlydytos sieros kiekio paviršiui sukietėti, tai, padarę paviršiuje skylę ir išpylę pasilikusią skystą sierą, surasime viduje ilgų adatų. Ši sieros lytis turi lyg. svorį 1,96, lydosi 119,25° temperatūroj ir visomis fiziškomis savo savybėmis skiriasi nuo rombinės sieros. Jos krištolai yra ilgos, skaidrios prizmos su beveik stačiakampiu pjūviu ir paprastai baigiasi didele nuožulniąja plokštuma. Sulig sistėma, prie kurios šie krištolai priklauso, vadinama **monoklinine siera.**

Monoklininė siera gaunama tik **augščiau 96°** ir žemiau savo lydymosi taško 119,25°. Pirmiau minėta sukietėjusi siera visuomet yra monoklininė. Bet žemiau 96° krištolai pamažėl drumstėja; šis keitimasis prasideda iš kelių taškų ir, galiausiai, apima visą masę. Šis drumstimasis atsiranda nuo to, kad gražieji monoklininiai krištolai virsta mažų, rombinių sieros krištolų pavidalu (agregatu) (mažėjant tūriui). Rombinė siera, priešingai, pastovi tik žemiau 96°. Pašildyta augščiau tos temperatūros, bet dar nepasiekusi lydymosi taško, ji pamažėl virsta monoklinine siera. Vykstant pasikeitimams,dažnai atsitinka sulėtinimų,kurie gali būti pašalinti, palietus (įskiepijus) monoklinine siera arba patrynus kietu daiktu (palygink 101 pusl.). Rombinės sieros lydymosi taškas 112,8° galima tik tada pasiekti, jei bus išvengtas virtimas monoklinine .

Perėjimo taškai, kaip mūsų atveju 96° temperatūra, lydimi panašių reiškinių, ir nepareina nuo to, ar jie yra tarp dviejų kietų stovių, ar — tarp kieto ir skysto stovio (ledas ir vanduo) ar — galiausiai, tarp dujinio ir skysto stovio (garai ir vanduo). Viena krpytimi virtimas vyksta, šilimą išskirdamas, o kita kryptimi — šilimą absorbuodamas. Garų spaudimo kitimas su temperatūros kitimu yra kiekvienoje perėjimo taško pusėje skirtingas (žiūrėk 71 pusl.). Medžiaga, sutinkama dviem kietais stoviais, ir dėl to galinti turėti dvi krištolų lyti, vadinama dvilyte (dimorfine), (t. y. turinčia dvejopą lytį, arba formą), o medžiaga, sutinkama didesniu stovių skaičiumi, vadinama daugialyte, arba polimorfine (žiūrėk amonio nitrato). Bet šis terminas neturi reikšti, kad santykis dviejų kietų medžiagos stovių iš esmės skirias nuo santykio kieto ir skysto medžiagos stovių, nors terminas „daugialytis" („polimorfinis") pastaruoju atveju nevartojamas.

3. Nuo tolimesnio išlydytos sieros kaitinimo **balsganai geltonas, judrus skystis** maždaug 160° temperatūroj virsta **tamsiaspalviu** ir tirštu (klampiu) skysčiu. Augščiau 260° tirštumas vėl mažėja, ir 445° temperatūroj skystis verda ir virsta sieros **garais.**

Taigi sieros termometras rodo daugiau kietų taškų, negu vandens termometras, kuriuo pastovūs taškai yra 0°, t.y. ledo lydymosi taškas, ir 100°, t.y. vandens virimo taškas. Siera iki 96° egzistuoja rombine lytim, tarp 96° ir 119° — monoklinine, augščiau 119° ji yra skystis, o galiausiai augščiau 445° — verda ir virsta garais.

Netirpsanti amorfinė siera. Jei leidžiame įkaitintai sierai labai **lėtai** ataušti, tai produktas turės krištolinę struktūrą ir tirps anglio sulfide. Bet jei įkaitintą sierą staiga atšildysime, pildami į šaltą vandenį, tai ji iš pradžių bus pusiau skysta. Praslinkus kelioms dienoms, ši, vadinamoji **plastinė,** siera sukietės. Ji tada susidės iš rombinės sieros, susimaišiusi su dideliu kitos rūšies sieros kiekiu. Pastaroji netirpsta beveik nė viename tirpikly, ir dėl to gaunama, ekstraguojant mišinį anglio sulfidu.

Ši **netirpstančioji siera** neturi krištolinės lyties (formos) ir vadinama belyte, arba **amorfine** (graik. *ἀ* — neig. priešdėlis, μορφή — forma) siera (S_μ). Labai įkaitintą sierą ūmai atšaldžius, galima gauti apie 34% S_μ. Kartą atšaldyta netirpstan-

čioji siera tik labai lėtai vėl pereina į tirpstančiąją lytį ($S\lambda$). 100° temperatūroj virtimas įvyksta per vieną valandą.

$S\lambda$ ir $S\mu$ — abi užeinamos kietoje ir skystoje sieroje ir jų kiekių santykis nustatomas pusiausvyros stoviu $S\lambda \rightleftarrows S\mu$. Žemose temperatūrose siera turi visai mažai $S\mu$. Kylant temperatūrai, $S\mu$ kiekis didėja, ypač smarkiai padidėja maždaug 160° temperatūroj, kai išlydyta siera pasidaro tiršta; toliau ir iki augštų temperatūrų jos kiekis lieka pastovus.

Šviesa turi įtakos $S\lambda$ ir $S\mu$ pusiausvyrai. Netirpstančioji siera $S\lambda$ atžvilgiu elgiasi kaip svetima molekulų rūšis, ir dėl to jos kiekis turi įtaką $S\lambda$ lydymosi bei perėjimo taškams. Naturalioji siera to dėliai lydosi maždaug 114° temperatūroj.

Taigi, paprastoji siera susideda iš dviejų modifikacijų, kurių kiekis nustatytas pusiausvyra. Šis, tur būt, nevienintelis atsitikimas vadinamas **dinaminė alotropija.**

Šitie santykiai, tur būt, yra dar painesni, negu jie čia buvo aprašyti. Nepastovi modifikacija yra perlamutrinė siera. Gauta nusodinant iš tijosulfatų (žiūrėk ten) rūgštimis netirpstanti siera yra hidratas S_xH_2O.

Chemiškos savybės. Jei sieros garų tankumas nustatytas žemose temperatūrose ir sumažintam spaudime, tai molekulinis svoris atitinka maždaug formulą S_8. Kylant temperatūrai, molekulos skaidosi labai smarkiai; 800° temper. molekulinis svoris lygus 64,2, ir formula, aišku, bus S_2. Čia esama mišinio S_8, S_6 ir S_2. Dar aukštesnėse temperatūrose tolimesnės disocijacijos įrodyti negalima. Sulig užšalimo ir virimo taškų metodais ištirpintajai sierai gaunama formula S_8.

Siera, aplamai imant, laikoma ne labai aktingu elementu, ir tai ypač pareina nuo to, kad ji, būdama kieta medžiaga, paprastai su kitomis medžiagomis vidumi nesusiliečia. Jei sieros miltelius sutrinsime su labai susmulkintais metalais, išskyrus auksą ir platiną, tai elementai susijungia, ir susidaro sulfidai. Esame matę, kad šildoma siera labai energingai jungiasi su geležimi ir variu; tas pats atsitinka ir su daugeliu kitų metalų ir metalojidų. Su deguonimi ji gamina sieros dijoksidą ir net — sieros trijoksidą. Siera taip pat betarpiškai jungiasi su chloru. Veikiant sierą oksidacijos priemonėmis **vandens akivaizdoje**, susidaro ne sulfitinė rūgštis, o sieros rūgštis. Ir oro deguonis pamažėl oksiduoja drėgną, susmulkintą sierą, paversdamas ją sieros rūgštimi: $2S + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 2H_2SO_4$.

Sieros pritaikinimas. Daug nevalytos sieros vartojama sieros dijoksidui gaminti; šiuo junginiu naudojamasi sieros rūg-

šties gamybai, plunksnoms, šiaudams ir vilnoms baltinti, dezinfekcijai ir gaminti šarmų, metalų sulfitams, vartojamiems baltinimo reikalams. Dideli sieros kiekiai suvartojami ir anglio sulfidui gaminti. Valytoji siera vartojama parako, fejerverkų, degtukų ir vulkanizuotų kaučiukų gamybai. Sieros gėlės vartojamos grybams vynmedžių sodnuose naikinti; sieros veikimas pareina nuo susidariusių oksidacijos būdu sieros rūgšties pėdsakų.

Sieros vandenilis H_2S. (dihidrosulfidas).

Šis junginys randamas keliuose mineraliniuose vandenyse, kurie dėl to ir vadinami sieros šaltiniais. Jis susidaro, besiskaidant gyvulių medžiagoms, turinčioms sieros, nėsant orui; nemalonus pūvančių kiaušinių kvapas pareina iš dalies nuo sieros vandenilio.

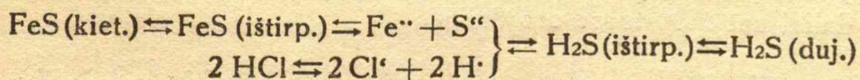
H_2S gaminimas. 1. Šalty vandenilis ir siera mažai tesijungia. 310^0 temperatūroje jie jau jungiasi beveik visiškai, tačiau reakcija vyksta labai lėtai.

2. Metalų sulfidus, t.y. sieros vandenilio druskas, mažiau ar daugiau veikiant praskiestomis rūgštimis, pasigamina sieros vandenilis. Sieros vandeniliui gaminti daugiausia naudojamasi sieros geležimi, kuri yra pigiausia iš visų lengvai suskaidomų sulfidų:



$$FeS + 2HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2.$$

Vietoj chloro vandenilio rūgšties galime vartoti betkokią stiprią praskiestą rūgštį, kuri tik neoksiduoja. Šiam tikslui paprastai naudojamasi Kippo aparatu (33 pieš.). Sieros vandenilis vandeny mažai tetirpsta, ir dėl to reakcija eina visa eile pusiausvyros stovių:



$$\left.\begin{array}{r} FeS\,(kiet.) \rightleftarrows FeS\,(ištirp.) \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + S'' \\ 2\,HCl \rightleftarrows 2\,Cl' + 2\,H^{\cdot} \end{array}\right\} \rightleftarrows H_2S\,(ištirp.) \rightleftarrows H_2S\,(duj.)$$

Ištirpinto sieros vandenilio tik labai maža dalis disocijuota jonais; sieros vandenilis atskelia mažesnės koncentracijos sulfido jonus (S'') negu geležies sulfidas HCl įtakoje, nors pastarasis junginys, palyginti su sieros vandeniliu, galima laikyti netirpstančiu. Taigi geležies sulfido S'' jonai be paliovos jungiasi

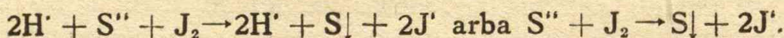
su rūgšties vandenilio jonais: $S'' + 2H^{\cdot} \leftrightarrows H_2S$, ir visos kitos pusiausvyros atitinkamai vis pasistumia šia kryptimi. Taigi, iš esmės procesas vyksta kaip neitralizacija (260 pusl.). Koncentruota sieros rūgštis šalty mažai teveikia geležies sulfidą, karštyje gi ji jį oksiduoja, gamindama sieros dijoksidą ir sierą.

3. Sieros vandenilis susidaro kaipo galutinas kiekvieno betkokio sieros junginio redukcijos produktas. Taip antai, jis susidaro, veikiant jodo vandeniliui koncentruotą sieros rūgštį (157 pusl.). Net pati siera redukuojama sausu, dujų pavidalo jodo vandeniliu:



$$2HJ + S \rightarrow H_2S + J_2.$$

Atrodo, kad ši reakcija esanti kaip tik priešinga tai, kuri vyksta vandeniniame tirpiny (157 pusl.); bet iš tikrųjų, ji visiškai atskira. Jodas ir dujų pavidalo sieros vandenilis negali gaminti sieros ir jodo vandenilio, nes tokia reakcija surišta su žymiu energijos padidėjimu sistėmoje. Tačiau, ištirpinti vandeny, jie sudaro vandenilio bei jodo jonus, nes šios medžiagos turi daug mažiau energijos negu jodo vandenilis:



$$2H^{\cdot} + S'' + J_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + S\downarrow + 2J' \text{ arba } S'' + J_2 \rightarrow S\downarrow + 2J'.$$

Fiziškosios savybės. Sieros vandenilis yra bespalvės dujos, turinčios pobūdingą kvapą. Suskystintos sieros vandenilio dujos verda —60,4^0 temperatūroje (755 mm.); jų lydymosi taškas yra —82,9^0 temperatūroj. Esant 12^0, šis skystis turi 15 atmosferų spaudimą. 10^0 temper. 100-te tūrių vandens ištirpsta 360 tūrių dujų pavidalo H_2S. Tačiau, temperatūrai kylant, tirpingumas mažėja. Virinant tirpinį, galima dujos visiškai pašalinti. Šios dujos labai nuodingos: viena sieros vandenilio dalis dviejuose šimtuose oro dalių žinduoliams labai kenksminga; paukščiai, kaip nustatyta, žūva, esant vienai sieros vandenilio daliai net 1500-tuose oro dalių.

Chemiškosios sieros vandenilio dujų savybės. Pakaitintos šios dujos disocijuoja: $H_2S \rightleftarrows H_2 + S$. Esant 310^0 temperatūrai, sieros vandenilio susiskaido nedidelis, bet įrodomas kiekis. Ši disocijacija, kaip ir daugelis termiškų disocijacijų, vyksta, absorbuodama šilimą, ir dėl to, kylant temperatūrai, ji didėja (žiūrėk 176 pusl.).

Sieros vandenilis su vandeniu gamina kietą hidratą $H_2S.7H_2O$, kuris savo savybėmis panašus į chloro hidratą (212 pusl.). Vandens ir dujų garų stangrumas kartu sudaro 5^0 temp. 1-ną atmosferą. To dėliai šis junginys 5^0 temperatūroj smarkiai skaidosi, o žemesnėse temperatūrose — lėčiau.

Sieros vandenilio dujos dega ore, gamindamos vandens garus ir sieros dijoksidą. Liepsnos paviršiaus (mantijos) temperatūra daug augštesnė, kaip 310^0, kad dujos disocijuoja viduj liepsnos dar prieš susitikdamos su deguonimi. Todėl jei skersai lepsnos laikysime š a l t ą lėkštę, tai ji apsitrauks siera, ir dalis vandenilio išsiskirs nesudegusi. Tenka pabrėžti, kad tokios rūšies disocijacijos, matyti, įvyksta prieš deugelio dujų pavidalo junginių sudegimą (žiūrėk liepsnos).

Įtempimo eilės metalai imtinai ligi sidabro sieros vandenilio atmosferoje greit apsitraukia sulfido sluogsniu. Taigi dujos šiuo atžvilgiu elgiasi kaip laisvoji siera; tai ir įrodo jų nepastovumą.

Šis nepastovumas taip pat matyti iš to fakto, kad sieros vandenilis redukuoja tokias medžiagas, kaip antai sieros dijoksidą, kurios laisvojo vandenilio neveikiamos:



$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S.$$

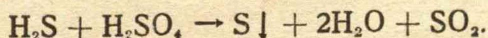
Šis procesas greičiau vyksta, esant drėgnoms dujoms negu sausoms; jis sulėtinamas praskiedžiant jas indiferentiškomis dujomis (palyg. 168 pusl.). Naturalioji siera susidaro, matyti, sulig šiuo procesu, nes abejos dujos sutinkamos vulkanų kilmės dujose. Siera taip pat susidaro, kaipo nebaigtas, sieros vandenilio degimo produktas:



$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S.$$

Sieros susidarymas gamtoje gali būti kartais aiškinamas šia reakcija.

Jei leidžiame sieros vandenilio dujas pro koncentruotą arba net tik pro normalią sieros rūgštį, tai rūgštis redukuojama: išsiskiria sieros dijoksidas, ir iškrinta siera:



$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S\downarrow + 2H_2O + SO_2.$$

Taigi, kiekviena H_2SO_4 molekula gali susiskaidyti į SO_2, H_2O ir vieną deguonies atomą, kuris oksiduoja vieną sieros vandenilio molekulą. Taigi, H_2S negali būti džiovinamas koncentruo-

ta sieros rūgštimi. Šiam tikslui netinka ir kalcio chloridas, nes vyksta dalinis pasikeitimas; čia gaminasi kalcio sulfidas ir chloro vandenilio dujos. H_2S dujoms džiovinti tenka vartoti tik vandens sugeriamos priemonės, kaip antai fosforo rūgšties anhidridas, kurio sieros vandenilis nereaguoja.

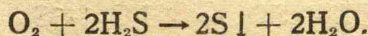
Shemiškos vandenilio sieros vandenilio tirpinio savybės. Dujų pavidalo sieros vandenilis nėra rūgštis, bet vandeninis jo tirpinys lakmų reaguoja silpnai rūgščiai. Vandeniniame tirpiny (N/10) sieros vandenilis disocijuoja jonais tik 0,0007 (0,7%) sulig lygtimis (palygink 254 pusl.):



$$H_2S \rightarrow H^{\cdot} + HS^{\prime}.$$

Pasigamina taip pat keletas S'' jonų, bet hidrosulfido jonas (HS') mažiau disocijuotas negu pats vanduo, ir dėl to sulfido jonų kiekis labai mažas.

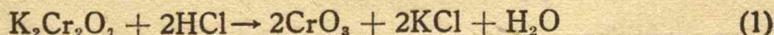
Oro deguoniui veikiant vandeninį sieros vandenilio tirpinį, siera pamažėl išstumiama ir iškrinta smulkių, baltų miltelių pavidalu.



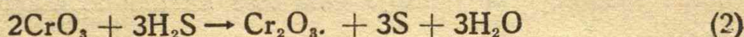
$$O_2 + 2H_2S \rightarrow 2S\downarrow + 2H_2O.$$

Šis procesas panašus į laisvojo chloro jodo jono išstūmimo procesą (153 pusl.). Antra, vandenilis gali būti pavaduotas metalais, ypač labiau aktingais, bet reakcija dėl mažesnio disocijacijos laipsnio vyksta labai lėtai.

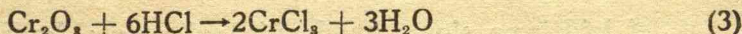
Sieros vandenilio dujų tirpinys veikia redukuojamai; to pavyzdys yra jodo redukcija. Taip pat juo redukuojamas rūgštus bichromato tirpinys (iš kalio bichromato ir rūgšties):



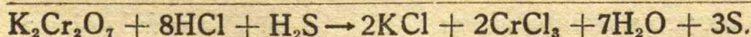
$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl \rightarrow 2CrO_3 + 2KCl + H_2O \quad (1)$$



$$2CrO_3 + 3H_2S \rightarrow Cr_2O_3. + 3S + 3H_2O \quad (2)$$



$$Cr_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3H_2O \quad (3)$$



$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl + H_2S \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3S.$$

Sieros vandenilio tirpinys, kaipo rūgštis, gali būti neitralizuojamas šarmų (žiūrėk toliau).

Sulfidai. Sieros vandenilis yra dvibazė (265 pusl.) rūgštis, ir dėl to būna rūgščių ir neitralių sulfadų kaip antai NaHS ir Na_2S.

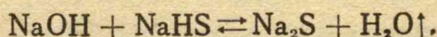
Jei šarmo tirpinį visiškai prisotinsime H_2S dujomis, tai gausime rūgščiąsias druskas:



$$H_2S + NaOH \rightarrow H_2O + NaHS.$$

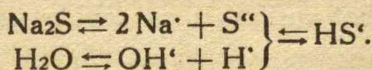
Jos reaguoja neitraliai, nes neigiamasis HS' jonas praktiškai neatskelia vandenilio jonų.

Iš rūgščios druskos gaunama neitralioji, dedant į tirpinį lygų natrio hidroksido kiekį ir jį garinant:



$$NaOH + NaHS \rightleftarrows Na_2S + H_2O\uparrow.$$

Bevandenė druska, tirpinama vandeny, hidrolizo būdu vėl pavirsta rūgščiąja druska:

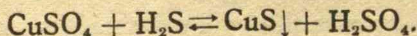


$$\left.\begin{array}{l} Na_2S \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + S'' \\ H_2O \rightleftarrows OH' + H^{\cdot} \end{array}\right\} \rightleftarrows HS'.$$

Iš HS' pasigaminusių vandenilio jonų koncentracija mažesnė už vandens H˙ jonų koncentraciją. Vandens vandenilio jonai suvartojami S" jonų ir palieka ekvivalentišką pusei natrio hidroksilo jonų kiekį.

Daugelis sulfidų vandeny netirpsta; juos galime suskirstyti į tris grupes:

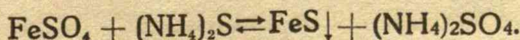
1. Sidabro, vario, gyvsidabrio ir dar keleto kitų metalų sulfidai nepaprastai sunkiai tirpsta; taigi jų, priešingai geležies sulfidui, praskiestosios rūgštys neveikia. To dėliai jie galima gaminti, leidžiant sieros vandenilį į kokį nors jų druskų tirpinį:



$$CuSO_4 + H_2S \rightleftarrows CuS\downarrow + H_2SO_4.$$

Susidariusioji rūgštis sulfido neveikia, tad procesas negali žymiai vykti priešingąja kryptimi.

2. Geležies, cinko ir keleto kitų metalų sulfidai vandeny netirpsta, bet ne visai, kaip pirmosios grupės sulfidai. Jie suskaidomi praskiestomis rūgštimis, ir reakcija tada beveik iki galo vyksta priešinga kryptimi. Taigi, šie sulfidai reikia gaminti elementų sujungimu arba iš druskos ir sulfido tirpinių:



$$FeSO_4 + (NH_4)_2S \rightleftarrows FeS\downarrow + (NH_4)_2SO_4.$$

Čia nesusidaro jokios rūgšties, ir, kadangi geležies arba cinko sulfidas sunkiai tirpsta, tai reakcija vyksta beveik iki galo.

3. Bario, kalcio ir kitų metalų sulfidai nors vandeny ir netirpsta, tačiau hidrolizuojasi, gamindami tirpstančius produktus:



$$2CaS + 2H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2.$$

Šie sulfidai galima pagaminti betarpišku elementų sujungimu, arba iš sulfatų, redukuojant juos anglimi. (Apie sulfidų tirpingumo skirtumų pritaikinimą chemiškame analize kalbėsime paskiau).

Tirpstantieji sulfidai vandeniniame tirpiny oksiduojasi oro deguonimi:

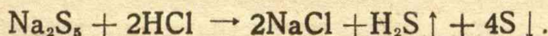


$$2NaSH + O_2 \rightarrow 2NaOH + 2S.$$

Siera neiškrinta, bet susijungia su sulfido pertekliumi, gamindama polisulfidus.

Polisulfidai. Siera, suplakta su šarminio arba rūgštaus sulfido tirpiniu, ištirpsta, ir, išgarinus tirpiklį, pasilieka junginiai, kurių sudėtis atitinka tarpą Na_2S_2 ir Na_2S_5. Dar nėra nustatyta, ar Na_2S_3 ir Na_2S_4 yra atskiri junginiai, ar jie yra pentasulfido mišiniai su paprastuoju sulfidu (Na_2S).

Jei rūgštis įpilama į natrio pentasulfido tirpinį, tai iškrinta siera:



$$Na_2S_5 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S \uparrow + 4S \downarrow.$$

Priešingai, jei į koncentruotą chloro vandenilio rūgštį įdedamas natrio pentasulfidas, tai sieros vandenilis neišsiskiria, o ant indo dugno susirenka vandenilio persulfidas (H_2S_2 ir H_2S_3) geltono aliejaus pavidalu.

Šis junginys išvalytas beveik visai neturi spalvos. Siera jame savaime lengvai ištirpsta, gamindama geltonos spalvos tirpinį. Sausas jis išsilaiko nepakilęs, bet, susilietęs su vandeniu, skaidosi į sieros vandenilį ir sierą.

Chemiškieji sieros santykiai. Junginy su metalais ir vandeniliu siera yra dvivalentė; ji gamina tokius junginius: H_2S, FeS, CuS ir HgS.

Junginiuose su metalojidais siera dažnai būna daugiau negu dvivalentė; aukščiausią valentingumą turi sieros trijokside —

čia ji yra šešiavalentė. Jos oksidai yra rūgšties anhidridai, tad siera priklauso prie metalojidų grupės.

Iš visų elementų, su kuriais mes jau esame susipažinę, siera labiausiai panaši į deguonį. Abu betarpiškai jungiasi su daugeliu metalų ir metalojidų. Šiuo žvilgsniu jie yra panašūs į chlorą. Bet chloro vandenilis stipriai disocijuoja vandeny, o deguonies ir sieros vandenilio junginiai — silpnai. Deguonies ir sieros junginių su metalais formulos yra panašios, pav. CuO ir CuS, $NaOH$ ir $NaSH$; bet tai iš dalies pareina nuo to, kad abu elementu yra dvivalenčiu. Sieros panašumo į seleną ir teliūrą (žiūrėk ten) — dar ryškesnis.

Pratimai:

1. Grynos sieros užšalimo taškas svyruoja tarp 119° ir 112,5°, pareidamas nuo temperatūros, ligi kurios skystis buvo įkaitintas, ir nuo jo atšaldymo greitumo. Kaip tai galima išaiškinti?

2. Kokiu būdu galima: a) padidinti, b) sumažinti sieros vandenilio skaidymasis 310° temperatūroje? Ar turės įtakos suskaidytosios dalies kiekiui: a) spaudimo sumažinimas, b) dujų sumaišymas su kokiomis nors indiferentiškomis dujomis?

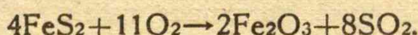
3. Kodėl tik pusė normalaus natrio sulfido hidrolizuojama vandeniu?

XXI SKYRIUS.

Oksidai ir sieros deguonies rūgštys.

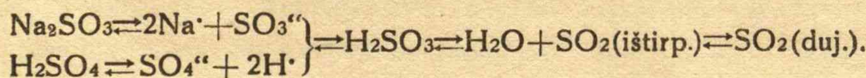
Yra žinomi keturi sieros oksidai, reiškiami formulomis S_2O_3, SO_2, SO_3 ir S_2O_7. Iš jų svarbūs tik dijoksidas ir trijoksidas; jiems susijungus su vandeniu, susidaro žinomosios rūgštys H_2SO_3 ir H_2SO_4.

Sieros dijoksido SO_2 gaminimas. Degant sierai oro arba deguonies atmosferoje, susidaro sieros dijoksidas (32 pusl.). Dalis sieros dijoksido gaunama ir tokiu būdu, bet technikoje jį daugiausia gamina d e g i n d a m i sieros rūdis. Pav., piritas yra labai žinomas geltonas metalinės išvaizdos mineralas; šildomas iki užsidegimo temperatūros, jis sudega:



$$4FeS_2+11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2.$$

sieros dijoksidas išskiriamas, veikiant sulfidus rūgštimis. Jis dažnai gaminamas iš sieros rūgšties ir stipraus natrio sulfito tirpinio:



$$\left.\begin{matrix} Na_2SO_3 \rightleftarrows 2Na^{\cdot}+SO_3'' \\ H_2SO_4 \rightleftarrows SO_4''+2H^{\cdot} \end{matrix}\right\} \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O+SO_2(\text{ištirp.}) \rightleftarrows SO_2(\text{duj.}).$$

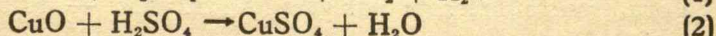
Sulfitinė rūgštis mažai tėra disocijuota jonais, ir, būdama labai nepastovi, skaidosi savaime į vandenį ir sieros dijoksidą, o pastarasis išsiskiria, kai tik vanduo tampa juo prisotintas.

Laboratorijoje sieros dijoksidas gaminamas koncentruotos sieros rūgšties redukcija. Redukcijos priemone geriausiai tinka varis, nes juo galima gauti labai švarus sieros dijoksidas. Nors geležis ir cinkas pigesni, tačiau jų negalima tam tikslui vartoti, nes sieros rūgštis iš dalies redukuojama į sieros vandenilį. Kon-

centruotoji sieros rūgštis augštose temperatūrose, kuriose reakcija smarkiai vyksta, yra oksidacijos priemonė:



$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuO + SO_2 + H_2O \qquad (1)$$

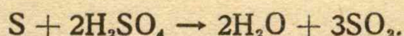


$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O \qquad (2)$$

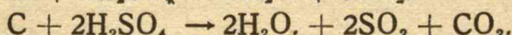


$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Keletas lengvai oksiduojamų metalojidų, kaip antai siera ir anglis, veikia tokiu pat būdu:



$$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + 3SO_2.$$



$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O. + 2SO_2 + CO_2.$$

Pastaroji reakcija techniškai gali būti įvykdyta ir, kaitinant natrio bisulfatą su rudojo anglio milteliais ligi aukštesnių temperatūrų specijaliose krosnyse.

Dideli kiekiai gamtoje randamų sulfatų, gipso ir kizerito, redukuoti anglimi arba anglio monoksidu (generatorinės dujos) į oksidus ir SO_2 sunku.

Fiziškosios savybės. Sieros dijoksidas yra dujos, turinčios pobūdingą graužiantį kvapą. Pastarasis dažnai vadinamas „sieros kvapu", bet tenka atminti, kad pati siera beveik visai neturi kvapo. Šių dujų G. M. V. svoris yra 65,54 gr., taigi jos dvigubai sunkesnės už orą. Kritiškoji jų temperatūra yra 157°. Iš ledo ir valgomosios druskos paruoštame šaltame mišinyje šios dujos lengvai kondensuojasi į skaidrų judrų skystį, verdantį —8° temperatūroj. 20° temp. šio skysčio garų spaudimas lygus 3,25 atmosferos. Šis skystis sušąla virsdamas balta, kieta mase, kuri lydosi — 76° temperatūroj. Jis, kaip ir vanduo, suskaido jonais jame ištirpintus jonogenus. Sieros dijoksido dujų tirpingumas vandeny labai žymus (5000 tūrių 100-te). Priešingai halogenų vandenilių tirpiniams (118 pusl.), sieros dijoksido dujos, ištirpusios vandeny, virinant galima visiškai iš tirpinio išskirti.

Chemiškosios savybės. Sieros dijoksidas yra pastovus junginys ir skaidosi tik labai augštomis temperatūromis.

Jis jungiasi su vandeniu, gamindamas sulfitinę rūgštį — H_2SO_3. Kadangi didžiausias sieros valentingumas yra 6, tai sieros

dijoksidas, būdamas tik keturvalentis, yra **neprisotintas** junginys. Taigi sieros dijoksidas gali jungtis betarpiškai su kaikuriais elementais, pav., su chloru ir deguonimi. Sumaišius jį su chloru, saulės šviesoje pasigamina skystis — sulfudilchloridas SO_2Cl_2.

Skystas sieros dijoksidas dabar pardavinėjamas plieninėse bombose ir vartojamas šiaudams, vilnoms ir šilkui baltinti; be to, — cukraus bei celiuliozos pramonėje ledų mašinoms varyti, ir t. t.

Buvo vartojamas ir dezinfekcijai, bet dabar dažnai išstumiamas formaldehido. Gana maži sieros dijoksido kiekiai — kenksmingi augalams.

Sieros trijoksido SO_3 gaminimas. Sieros trijoksidui SO_3 susidarant, išsiskiria gerokas šilimos kiekis. Tačiau, sieros dijoksidas su deguonimi net augštose temperatūrose jungiasi tik lėtai.

Sieros dijoksido reakcija su deguonimi pagreitinama daugeliu medžiagų, kaip antai: stiklu, parcelenu, geležies oksidu ir, ypač, smulkiais platinos milteliais. Šios medžiagos pačios nesikeičia, tik veikia kaip katalizatoriai. Vadinamasis „kontakto procesas" išrastas Knietsch'o (1901 metais) sieros trijoksidui techniškai gaminti. Esminės šio proceso operacijos yra tokios: arsenitinė rūgštis ir kitos lakios priemaišos, susidariusios, degant piritui, turi būti visiškai pašalintos, nes mažiausi jų pėdsakai „apnuodija" katalizatorių ir jį greit padaro visai neveiklų. Šaltas dujų mišinys iš pradžių leidžiamas tekėti išorinės pusės vamzdžiais, kuriuose yra kontakto medžiaga. Tokiu būdu pašalinama dalis išsiskiriančios šilimos, vykstant reakcijai $SO_2 + O \rightleftarrows SO_3 + 22600$ kal. vamzdžių viduje. Tinkamiausia reakcijai temperatūra yra 400^0. Žemiau 400^0 t. jungiasi tiktai lėtai; augščiau šios temperatūros jis yra nevisiškas, nes procesas yra apverčiamas. 400^0 temperatūroj šių dujų susijungia 98—99%, 700^0 temp. — tik 60%, o 900^0 temp. — SO_3 beveik visai nesusidaro. Sieros trijoksidui gaminti sudaromas mišinys iš SO_2 ir dvigubo teoriškai reikalingo deguonies (oro) kiekio. Dujų pavidalo sieros trijoksidas leidžiamas į 97% iki 99% rūgštį, kuri jį gerai absorbuoja. SO_3 tirpinys sieros rūgštyje vadinamas rūkstančia sieros rūgštimi (olimas), nes ji drėgname ore sudaro tirštus sieros rūgšties debesis.

Anksčiau sieros trijoksidas buvo gaminamas negryno geležies (3) sulfato destiliacija: $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$. Jis

taip pat galima gauti kartotine koncentruotos sieros rūgšties destiliacija su stipriu džiovikliu, kaip antai fosforo rūgšties anhidridas.

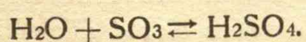
Fiziškosios savybės. Paprastoj temperatūroj sieros trijoksidas skystas. Jį skystą šaldant, gautieji krištolai lydosi 14.8° temp. Skystas SO_3 verda 46° temp. ir dėl to paprastoje temperatūroje jis labai lakus. Ore SO_3 smarkiai rūksta, nes jo garai jungiasi su oro drėgme, gamindami mažus sieros rūgšties lašus.

Vandens pėdsakai paverčia trijoksidą balta krištoline mase (kitokybe), kuri paviršutinai panaši į asbestą. Ji yra šio skysčio polimeras (161 pusl.) ir turi dvigubą molekulinį svorį $(SO_3)_2$. Pakaitinus ligi 50°, prasideda šio polimero disocijacija, ir jis nesilydydamas virsta SO_3 garais. Šis baltas, kietas sieros trijoksidas yra pastovioji ir žinomoji trijoksido forma.

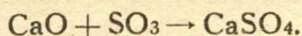
Chemiškosios savybės. Žymi dalis sieros trijoksido garų augščiau 400° skaidosi į sieros dijoksidą ir deguonį.

Pats sieros trijoksidas nėra rūgštis, o sieros rūgšties anhidridas. Jis šnypšdamas godžiai jungiasi su vandeniu; išsiskiria toks didelis šilimos kiekis, kad vanduo iš dalies virsta garais. Turėdamas didelį palinkimą jungtis su vandenim, sieros trijoksidas iš kitų junginių atima vandens elementus. To dėliai popierius (kuris visų daugiausia yra celiuliozа $[C_6H_{10}O_5]n$) ir cukrus $C_{12}H_{22}O_{11}$ koncentruotoje sieros rūgštyje suanglėja (virsta angliu).

Sieros trijoksidas, jungdamasis su vandenim, gamina dihidro sulfatą (= sieros rūgštis); visai tokiu pat būdu jis jungiasi ir su daugeliu metalų oksidų, gamindamas atitinkamus sulfatus:



$H_2O + SO_3 \rightleftarrows H_2SO_4$.



$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4$.

Panašios rūšies metalojido oksido su metalo oksidu jungimasis yra bendras druskų gaminimo būdas (palyg. 271 pusl.).

Sieros deguonies rūgštys. Sulfitinę rūgštį ir sieros rūgštį jau pirmiau dažnai esame minėję. Be to, technikai dar yra svarbios hiposulfitinė rūgštis $H_2S_3O_4$, tijosieros rūgštis $H_2S_2O_3$, ir persieros rūgštis $H_2S_2O_8$.

Tijosulfato rūgšties (graik. δεῖον, — siera) pavadinimas kyląs dėl to, kad vienas sieros atomas pavaduoja vieną sieros rūgšties deguonies atomą. Be šių rūgščių yra dar: ditijono rūgštis $H_2S_2O_6$, tritijono rūgštis $H_2S_3O_6$, tetratijono rūgštis $H_2S_4O_6$ ir pentatijono rūgštis $H_2S_5O_6$.

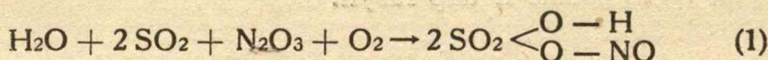
Pirmiausia svarstysime sieros rūgštį dėl jos didelės reikšmės technikoje ir dėl jos gaminimo būdo ir savybių svarbumo. Apie likusiąsias rūgštis daug trumpiau tekalbėsime.

Sieros rūgštis H_2SO_4. Sieros rūgšties druskos, kaip antai kalcio sulfatas, gamtoje nepaprastai išsiplėtusios; tačiau šios rūgšties gavimas iš druskų nėra praktiškas. Sulfatai kad ir reaguoja su daugeliu rūgščių, bet reakcijos yra apverčiamosios. Ir negalima tokių reakcijų varyti iki galo, pašalinus sieros rūgštį destiliacija (palygink chloro vandenilio gavimą, 115 pusl.), nes sieros rūgštis yra sunkiai laki; verda 330° temp. Tad neturime tokių stiprių rūgščių, kurios būtų dar nelakesnės, kad galėtų būti taikomos sieros rūgščiai iš (jos) druskų atpalaiduoti. Todėl esame priversti gaminti sieros rūgštį iš elementų.

Sieros dijoksido sujungimas su deguonimi kontakto procesu ir gautojo trijoksido sujungimas su vandenim yra geriausias būdas stipriai koncentruotai sieros rūgščiai gaminti. Bet paprastam „kuparvoso aliejui" (Vitriolöl) gaminti vis dar dažnai naudojamasi visai kitu būdu.

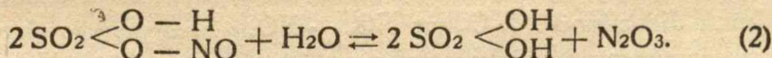
Sieros rūgšties gamybos istorija. Negryna sieros rūgštis jau buvo žinoma prieš daugelį amžių. Penkioliktame amžiuje ji buvo gaminama geležies sulfato su smėliu destiliacija. Tokiu būdu gauta sieros rūgštis turėjo daug vandens ir sieros dijoksido. Richmond-on-the Thames Ward'ui (1857 m.) pirmiausia pasisekė ši rūgštis pagaminti prekybos tikslams. Jis degino sieros ir kalio salietros (KNO_3) mišinį kauše, kuris buvo dedamas po dideliu stikliniu vožtuvu, pripildytu iki tam tikro augščio vandens. Išsiskyrusios dujos turėjo didelius sieros dijoksido ir azoto oksido kiekius, kurie, reaguodami su oro deguonimi ir vandenim, gamindavo sieros rūgštį. Sudeginus pakankamą sieros kiekį, galima buvo gauti betkokios koncentracijos rūgštis. Tačiau ši sieros rūgštis buvo negryna ir brangiai atsieidavo. Paskiau stiklinis indas buvo pakeistas kamera, išklota švinu, ir jos dėka sieros rūgšties kaina žymiai sumažėjo. Tuo pačiu principu paremtas ir dabartinis madingas „kamerinis procesas".

Kamerinio proceso chemija. Sieros rūgštis susidaro tarpusavio veikimu tokių dujų: vandens garų, sieros dijoksido, nitritinės rūgšties anhidrido N_2O_3 ir deguonies. Vandens garai ir oras įpučiami į kamerą, sieros dioksidas paprastai gaunamas iš pirito, N_2O_3 — iš azoto rūgšties. Dujos visiškai susimaišo didelėse švino kamerose, o sieros rūgštis kondensuojasi ir susirenka ant dugno. Kad ir labai uoliai buvo stengiamasi kamerinį procesą nustatyti, kuris labai daug atsiėjo, vis dėlto kameroje vykstančių chemiškų reakcijų prigimtis visiškai aiškiai dar ligišiol nenustatyta. Pasak L u n g ę, didesnioji sieros rūgšties dalis susidaro pagal tokias viena po kitos vykstančias reakcijas: pirmoji jų pagamina sudėtinį junginį, kuris antroje reakcijoje susiskaido vandens pertekliumi, gamindamas sieros rūgštį:



$$H_2O + 2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 \rightarrow 2\,SO_2 \begin{matrix} < \end{matrix}\begin{matrix} O - H \\ O - NO \end{matrix} \qquad (1)$$

Grupė — NO (nitrozilas) yra daugely junginių. Mūsų atveju ji pavaduoja vandenilį, ir dėl to šis junginys vadinamas n i t r o z i l o s i e r o s r ū g š t i m i:



$$2\,SO_2 \begin{matrix} < \end{matrix}\begin{matrix} O - H \\ O - NO \end{matrix} + H_2O \rightleftarrows 2\,SO_2 \begin{matrix} < \end{matrix}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + N_2O_3. \qquad (2)$$

Esant normaliai švino kameros proceso eigai, nitrozilo sieros rūgštis nepastebima, bet, trūkstant vandens, baltieji „kameriniai krištolai", turį šią sudėtį, susirenka ant kamerų sienelių.

Taigi sieros rūgštį gauname netiesioginiu būdu. Betarpiškas sieros dijoksido jungimasis su vandeniu į sulfitinę rūgštį vyksta labai smarkiai, bet laisvo deguonies veikimas sulfitinės rūgšties, $2H_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2H_2SO_4$, yra labai lėtai vykstąs procesas. Taigi šiuo trumpesniu būdu sieros rūgšties praktiškai negalima gauti. Protarpinės reakcijos (1) ir (2) vyksta labai smarkiai, ir dėl to sieros rūgštis gaminasi netiesioginiu būdu gana lengvai. Šilimos kiekis, atsipalaiduojąs besigaminant vienam molekuliniam sieros rūgšties svoriui, kiekvieną kartą būna tas pats (palyg. 38 pusl.).

Pirmajam procesui įvykus, išnyksta rusvieji nitritinės rūgšties anhidrido garai ir sulig lygtimis (2) jie vėl pasigamina. Atrodytų, kad, rasit, tam tikras nitritinės rūgšties anhidrido kiekis sugeba neribotus sieros dijoksido, deguonies ir vandens kie-

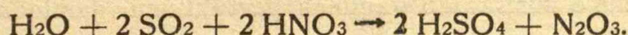
kius paversti sieros rūgštimi. Bet iš tikrųjų, vyksta dar keletas pašalinių reakcijų; taip antai, nitritinės rūgšties anhidridas iš dalies redukuojamas į azoto pusdeginį (N_2O), ir tuo būdu susidaro trūkumų.

Trūkumams papildyti į kamerą įleidžiama daugiau azoto rūgšties garų. Ši rūgštis susidaro, veikiant koncentruota sieros rūgštimi natrio nitratą:



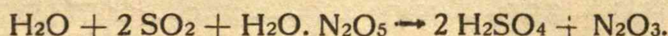
$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HNO_3 \uparrow + NaHSO_4.$$

Azoto rūgštis laki, jau vidutiniškoje temperatūroje kartu su kitomis dujomis patenka į kamerą. Azoto rūgštis iš pradžių taip reaguoja:



$$H_2O + 2\,SO_2 + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Šias lygtis galime ir taip rašyti:

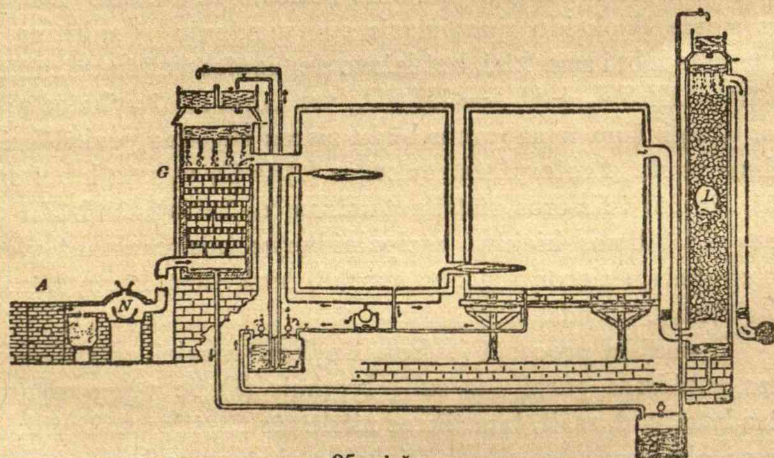


$$H_2O + 2\,SO_2 + H_2O.\,N_2O_5 \rightarrow 2\,H_2SO_4 + N_2O_3.$$

N_2O_5 nustoja dviejų deguonies atomų, kurie oksiduoja sulfitinę rūgštį į sieros rūgštį.

Tenka dar pabrėžti, kad nitritinės rūgšties anhidridas yra nepastovus junginys, kurio, esant dujų pavidalu, didesnė dalis būna disocijuota: $N_2O_3 \rightleftarrows NO_2 + NO$. Mes prie jo dar grįšime, ir dėl to nėra reikalo dabar nagrinėti, nes mišinys $NO + NO_2$ elgiasi taip, kaip N_2O_3.

Kamerinio proceso detalės. Sieros dijoksidas gaminamas eilėje krosnių A (85 pieš.), kurių sutvarkymas pareina nuo mo-



85 pieš.

džiagos, iš kurios sieros dijoksidas gaunamas. Jei tokia medžiagą imamas grynas piritas, tai jis dega savaime, toliau nebešildant. Bet esant negrynam piritui ir cinko apgavikui ZnS, degimas turi būti palaikomas šildymu. Iš krosnių dujos pereina į didelę bendrąją kamerą; čia jos sumaišomos su tinkamu oro kiekiu, ir joje nusėda geležies, arseno oksidai ir kitos mechaniškos priemaišos. Iš šios kameros dujos patenka į Glovero bokštą G; čia jos sutinka azoto oksidus. Dabar dujų mišinys turi visas reikalingas sudedamąsias dalis, išskyrus vandenį, ir, žymiai atšaldytas, patenka į pirmąją švino kamerą. Kameros — jų yra nuo trijų iki penkių — visos paruoštos iš švino plokštelių. Jų didumas įvairus, pav., 30 × 12 × 12 m., talpumas — dažnai 4000 iki 5000 m^3. Šiose kamerose dujos visiškai persimaišo. Įvairiose vietose įpučiamas žymus vandens garų arba vandens lašelių perteklius. Temperatūra pirmoje kameroje laikoma 60^0—90^0, o paskutinėje — maždaug 15^0 augštesnė už išorės oro temperatūrą. Rūgštis ir vandens perteklius susirenka ant kameros dugno, o dujos, kurios susideda, ypač iš nitritinės rūgšties anhidrido ir labai didelio azoto kiekio, atsiradusio iš pradžioje primaišyto oro, patenka į Gay-Lussac'o bokštą L.

Gay-Lussac'o bokštas yra bemaž 15 m. augščio ir pripildytas plytų, ant kurių nuolat teka koncentruota sieros rūgštis iš viršuj įtaisyto rezervuaro. Šiame bokšte atimama iš dujų, išėjusių iš švino kamerų, nitritinė rūgštis ir daroma vėl tinkama procesui. Tai atsiekiama, vykstant atvirkštinei augščiau nurodytai antrajai reakcijai (2). Rūgštis, kuri susirenka rezervuare ant bokšto dugno, turi nitrozilo sieros rūgšties, ir suspaustu oru pro vamzdį varoma į viršuj Glovero bokšto G paruoštą indą. Šiam „nitrozui" leidžiama tekėti kartu su praskiesta sieros rūgštimi iš šalia esančio indo; rūgštims tokiu būdu susimaišius, dėl praskiestos rūgšties vandens veikimo vėl atsipalaiduoja nitritinės rūgšties anhidridas [reakcija (2)]. Glovero bokštas yra pripildytas putnago (kvarco) gabaliukų arba plytų, ir einančios iš krosnių įkaitintos dujos čia gauna azoto oksidus. Nuo augštos temperatūros praskiestoji sieros rūgštis nutekėdama koncentruojasi. Apačioje atitekančioji rūgštis tokia stipri, kad ja galima vėl naudotis nitritinės rūgšties anhidridui absorbuoti Gay-Lussac'o bokšte. Neišvengiamiems azotinių oksidų nuostoliams padengti, pirito sudegimo produktai leidžiami tekėti išilgai at-

darų indų N su natrio nitratu ir sieros rūgštim. Kiekvienam 100 kg. sieros suvartojami maždaug 4 kg. nitrato.

Rūgštis, kuri susirenka ant kamerų dugno, turi maždaug 60 iki 70% sieros rūgšties; lyg. jos svoris yra 1,5—1,62. Vandens perteklius reikalingas, kad lengvai vyktų antroji reakcija. Antra, kamerinė rūgštis sulaikytų azoto oksidus, jei jie turėtų daugiau, kaip 70% sieros rūgšties.

Ši neapdirbta sieros rūgštis gali būti vartojama kai kuriems chemiškiems gaminiams, pav., superfosfatams gaminti (žiūrėk ten). Tačiau, dažnai reikalinga koncentruota sieros rūgštis. Koncentruojama iš pradžių garinant švininėse keptuvėse, kurios įtaisytos ant pirito krosnių kurui sutaupyti. Garinama tol, kol lyginamasis svoris bus 1,7, atitinkąs 77% koncentraciją. Iki šio taško indo metalą saugo nuo rūgšties veikimo švino sulfato sluogsnis. Juo didesnė darosi sieros rūgšties koncentracija, vadinasi — ir jos virimo taškas, — juo labiau sunkiai tirpstąs švino sulfatas sieros rūgšties tirpinamas. Kaikuriems tikslams šios koncentracijos pakanka. Stipriausioms rūgštims gauti sieros rūgštis garinama parceleno, silicio geležies arba platinos induose. Naujausiais laikais sieros rūgščiai koncentruoti naudojamasi tam tikrais (specijaliais) bokštais. Iš viršaus sieros rūgštis krinta smulkių lašų pavidalu ir džiovinama iš apačios kylančiomis karštomis dujomis (ugnies dujos). Prekybai vartojamoji sieros rūgštis, vitrijolis, turi lyginamąjį svorį 1,83—1,84 ir maždaug 93,5% sieros rūgšties.

Fiziškosios savybės. Grynoji sieros rūgštis H_2SO_4 turi 15° temp. lyg. svorį 1,85. Šaldoma krištolėja (lydymosi taškas 10°). 150°—180° temp. pradeda rūkti, išskirdama sieros trijoksidą, o 330°—verda. 100% sieros rūgštis virdama išskiria sieros trioksidą, o praskiestoji rūgštis—vandenį; abiem atvejais,galiausiai, susidaro pastovios sudėties (98,33%) ir pastovaus virimo taško (330°) mišinys, kuris nekisdamas persidestiliuoja. 34% garai susideda iš vandens ir sieros trioksido, kurie atšaldyti vėl susijungia.

Maišant sieros rūgštį su vandeniu, išsiskiria žymus šilimos kiekis. Rūgščiai vis labiau skystėjant, šilimos išsiskyrimas mažėja. Iš viso atsipalaiduoja 19400 kal. šilimos. Tirpimo šilima nėra tiksliai žinoma (palyg. 105 pusl.), nes dalis nurodytojo kiekio išsiskiria, sieros rūgščiai besijonizuojant. Tuo būdu tir-

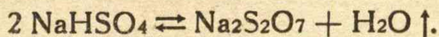
pinys pastovesnis (t. y. turi daug mažiau energijos) negu grynas junginys, ir dėl to godžiai sugeria vandenį. Sieros rūgštis, kaip ir sieros trijoksidas, iš daugelio medžiagų, turinčių vandenilio ir deguonies, atima ekvivalentinius elementų kiekius (palyg. 287 pusl.). Šia sieros rūgšties savybe naudojamasi chemiškiems procesams, kuriuose išsiskiria vanduo, kaip antai: nitroglicerinui, medvilnės parakui ir esterui gaminti (žiūrėk ten).

Priemaišos. Prekybinė sieros rūgštis dažnai — rusvos spalvos nuo buvimo suanglėjusių šiaudų dalelių. Joje kartais būna ir švino sulfato, kuris, praskiedus rūgštį, iškrinta; be to, arsenitinės rūgšties, sujungtų azoto oksidų ir šiek tiek daugelio kitų junginių. Grynoji chemiškose laboratorijose vartojama sieros rūgštis dar tam tikrai nuo šių priemaišų išvaloma.

Chemiškos sieros rūgšties savybės. Sieros rūgštis nėra labai pastovus junginys, nes skaidymasis į vandenį ir sieros trijoksidą prasideda daug žemiau virimo taško (palyg. 292 pusl.) ir 416° temp. praktiškai baigiasi, kaip galima spręsti iš dujų tankumo. Jei ūmai pakelsime temperatūrą iki raudono įkaitimo, tai sieros rūgštis visiškai susiskaidys į vandenį, sieros dijoksidą ir deguonį.

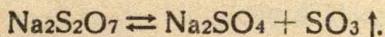
Smarkiai atšaldžius su nedideliu vandens kiekiu sumaišytą sieros rūgšties junginį, susidaro krištolinis monohidratas $H_2SO_4H_2O$, kurio lydymosi temp. 8°. Yra dar ir kitų sieros rūgšties hidratų.

Ištirpinus sieros trijoksidą sieros rūgštyje, gaunamas kietas junginys **pirosieros rūgštis** $H_2S_2O_7$. Sieros rūgštis, turinti 80% pirosieros rūgšties, vartojama chemiškai pramonei, pavadinta „oleum". „Rūkstančioji" arba „nordhauseniškoji" sieros rūgštis turi 10—20% sieros trijoksido. Pirosieros rūgšties druskos galima gauti, smarkiai pakaitinus rūgščius sulfatus, pav.:



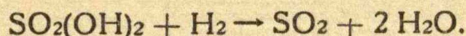
$$2\,NaHSO_4 \rightleftarrows Na_2S_2O_7 + H_2O\uparrow.$$

Taigi jos ir vadinamos **pirosulfatais** (graik. πῦρ — ugnis). Ištirpinus juos vandeny, vėl susidaro rūgštieji sulfatai. Dar labiau kaitinami pirosulfatai nustoja SO_3 ir virsta neitraliaisiais sulfatais:



$$Na_2S_2O_7 \rightleftarrows Na_2SO_4 + SO_3\uparrow.$$

Kadangi sieros rūgštis turi daug deguonies ir karštyje nepastovi, tai ji elgiasi kaip oksiduotojas. Su šia sieros rūgšties savybe jau esame susidūrę, aprašydami jos reakcijas su angliu ir siera (285 pusl.), su variu (285 pusl.), sieros vandeniliu (280 pusl.), cinku (54 pusl.), ypač su jodo vandeniliu (156 pusl.) ir bromo vandeniliu (150 pusl.). Sieros rūgštis čia redukuojama į sieros dijoksidą ir net į laisvąją sierą arba sieros vandenilį. Įtempimo eilės metalai iki sidabro ją redukuoja. Tiktai aukso ir platinos ji neveikia, ir dėl to jais naudojamasi sieros rūgščiai destiliacijos indams gaminti. Vandenilis, įleistas į 160° sieros rūgštį — oksiduojamas į vandenį:



$$SO_2(OH)_2 + H_2 \rightarrow SO_2 + 2\,H_2O.$$

Iš neoksiduojamų druskų sieros rūgštis atpalaiduoja atatinkamą rūgštį. Šios reakcijos yra apverčiamos; bet kai susidarančioji rūgštis laki, kaip antai chloro vandenilis (115 pusl.), tada toks rūgšties gavimo būdas esti pigiausias.

Sieros rūgštis, būdama dvibazė, sudaro ir rūgščias, ir neitralias druskas.

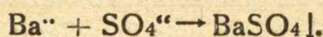
Chemiškosios vandeninio sieros rūgšties tirpinio savybės. Sieros rūgšties tirpinys yra mišinys, susidedąs iš tokių komponentų: nesuskaidytų molekulų H_2SO_4, vandenilio jonų $H^{\cdot}$, HSO_4' ir SO_4'' jonų. Labiau koncentruotuose tirpiniuose iš pradžios susidaro tik $H^{\cdot}$ ir HSO_4' jonai; praskiestuose — HSO_4' susiskaido SO_4'' ir $H^{\cdot}$ jonais. Chemiškos praskiestos sieros rūgšties savybės nustatomos šių jonų savybėmis.

Praskiestoji sieros rūgštis neturi oksidacijos veikimo, kaip kad koncentruotoji rūgštis; šis skirtumas lengvai suprantamas, nes $H^{\cdot}$, HSO_4' ir SO_4'' jonai rodo kitokias reakcijas negu nesuskaidytoji molekula H_2SO_4.

Vandenilio jonų buvimas įrodomas visomis jų žinomomis savybėmis (253 pusl.). Patiektojoje lentelėje sustatyta įvairioms sieros rūgštims disocijuotoji dalis (penkta eilė) ir vandenilio jonų koncentracija (šešta eilė). Pirmosiose trijose eilėse pažymėta visa sieros rūgšties koncentracija, būtent: pirmoji eilė rodo skysčio tūrį, kuriame yra ištirpintas vienas ekvivalentas ($^1/_2 H_2SO_4 = 49$ gr.), antroji eilė rodo koncentraciją normalaus tirpinio atžvilgiu, trečioji eilė — kiekį nuošimčiais, ir ketvirtoji — elektros laidumą (236 pusl.).

v	H_2SO_4	Procent H_2SO_4	λ_v	$\frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$	H˙
0,1	10 N	38,00	70	0,18	1,8 N
1	N	4,79	198	0,51	0,51 N
10	0,1 N	0,48	225	0,58	0,058 N
100	0,01 N	0,05	308	0,79	0,0079 N
1000	0,001 N	0,005	361	0,93	0,00093 N
∞	0	0,00	388	1,00	0,00

SO_4'' sulfato jonai jungiasi su visais teigiamaisiais jonais. Jei junginys sunkiai tirpsta, tai susidaro nuosėdos. Bario jonai taikomi SO_4'' jonų buvimui įrodyti:



$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightarrow BaSO_4 \downarrow.$$

Esama dar ir kitų bario druskų, kurios vandeny sunkiai tirpsta; bet jos skiriasi nuo sieros rūgšties bario druskos savo tirpumu praskiestose rūgštyse. Taigi, darant analizą, tirpinys parūgštinamas druskos arba azoto rūgštimi.

Sulfatai. — **Rūgštūs sulfatai,** kurie dar vadinami ir **bisulfatais,** galima gauti: pusę sieros rūgšties neitralizavus šarmu ($NaOH + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + NaHSO_4$) arba sumaišius ekvivalentinius druskos ir rūgšties kiekius ir juos išgarinus arba reakcijomis, kuriomis išstumiama kita rūgštis (chloro vandenilio gaminimas, 115 pusl.).

Neitralūs (arba normalūs) sulfatai pasigamina visiška neitralizacija ir išgarinimu arba trečiuoju dabar minėtu būdu, jei imamas pakankamas druskos kiekis ir reakcija vykdoma aukštesnėje temperatūroje:



$$NaCl + NaHSO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + HCl \uparrow.$$

Jie dažnai pagaminami ir nusodinimu ir sulfido oksidacija aukštoje temperatūroje:



$$PbS + 2\,O_2 \rightarrow PbSO_4 \text{ arba}$$

sieros trijoksido prijungimu prie metalo oksido (284 pusl.).

Normalūs sunkiųjų metalų sulfatai skaidosi augštesnėse temperatūrose (raudonas įkaitimas), išskirdami sieros trijoksidą

(286 pusl.). Bet kalio natrio ir kitų stiprius šarmus gaminančių metalų sulfatai kaitinami nekinta.

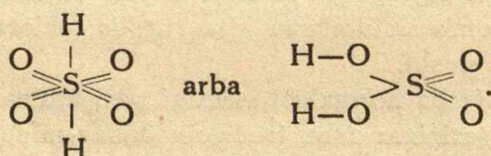
Kai sulfatas arba, aplamai, betkokia sieros rūgšties druska smarkiai kaitinama su anglimi, tai deguonis išsiskiria CO pavidalu, ir pasilieka sulfidas:



$$Na_2SO_4 + 4\,C \rightarrow Na_2S + 4\,CO.$$

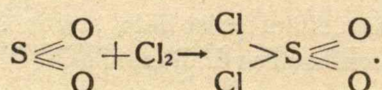
Tuo yra paremta bendra patikrinamoji reakcija sieros buvimui betkokioje medžiagoje įrodyti. Tiriamoji medžiaga sumaišoma su soda (natrio karbonatu). Nedidelis šio mišinio kiekis dedamas ant apdegusio degtuko galo, kuris įtrinamas soda, kad taptų nesudegamas. Jei dabar šį degtuko galą laikysime redukuojančiojoje bunzeno liepsnos dalyje, tai kiekvienas sieros junginys, turįs deguonies, bus redukuojamas į sulfidą. Pastarasis, reaguodamas su soda, pagamina natrio sulfidą Na_2S. Jei šį junginį padėsime ant sidabrinio pinigo ir sušlapinsime, tai pasidarys juoda sidabro sulfido dėmė. Ši reakcija vadinama „S i e r o s h e p a r p r o b e" (Heparprobe), nes „hepar" yra senovinis sieros pavadinimas.

Sieros rūgšties molekulos struktūra. Sieros trijoksidui nustatyta formula $O = S{<}^{O}_{O}$. Taigi, siera čia yra šešiavalentė. Sieros trijoksido ir vandens molekulos susijungimu gautą junginį galime taip įsivaizduoti:

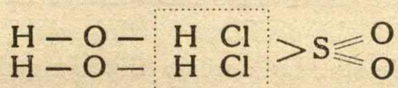


Daugelis priežaščių pateisina antrąją formulą. Pastaroji sieros rūgšties struktūra sutampa su kitais panašiais atsitikimais, kuriuose sieros valentingumas visur vienodas. Spėliojimas, kad vandenilis deguonies akivaizdoje betarpiškai sujungtas su siera, yra be pagrindo. Sieros vandenilis H—S—H, kurio vandenilis, be abejo, tiesiog sujungtas su siera, — yra tik mažai disocijuotas jonais, o sieros rugštis yra stipri rūgštis.

Dar antras toks faktas pateisina antrąją formulą: chloras jungiasi su sieros dijoksidu, gamindamas junginį, kuriame chloras, be abejo, sujungtas su siera:



Susidaręs sulfurilochloridas, veikiamas vandeniu, virsta sieros rūgštimi ir chloro vandeniliu. Ši reakcija paprasčiausiai galima taip išreikšti:



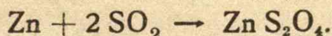
Chloro vandenilis atskyla, o kiti vandenilio atomai, kurie vandeny, be abejo, sujungti su deguonimi, tur būt, prisijungs prie sieros dijoksido molekulos.

Šis pavyzdys rodo, jog chemiškų savybių ir medžiagos gaminimosi būdų žinojimas padeda sustatyti struktūrines formulas. Struktūrinė formula turi vaizdžiai išreikšti tiktai chemiškus sudedamųjų dalių tarpusavio santykius ir chemiškąsias molekulos savybes, bet ji jokiu būdu nėra fiziškos molekulos struktūros išreiškimas. Tokios rūšies struktūrinės formulos nuolat vartojamos, studijuojant anglio junginius (organinę chemiją).

Sieros rūgšties pritaikinimas. Milžiniški sieros rūgšties kiekiai vartojami beveik visoms chemiškos pramonės šakoms. Pav., ji vartojama pirmai stadijai Le—Blanc'o proceso sodai gaminti; be to, žibalui rafinuoti, azoto rūgščiai, trąšoms, nitroglicerinui ir medvilnės parakui gaminti; anilino dažams ir t. t.

Kitos sieros rūgštys.

Hiposulfitinė rūgštis $H_2S_2O_4$. Aq. Šios rūgšties cinko druska krištolėja, veikiant cinkui sieros dioksido tirpinį absoliutiniame alkolyje:



$$Zn + 2\,SO_2 \rightarrow Zn\,S_2O_4.$$

Rūgštis labai nepastovi, ji galima laikyti sulfitinės rūgšties H_2SO_3 ir sulfoksilo rūgšties H_2SO_2 mišinio anhidridu:



$$H_2SO_3 + H_2SO_2 - H_2O = H_2S_2O_4.$$

Hiposulfitinė rūgštis yra dvibazė; todėl, jos natrio druskai tenka rašyti formula $Na_2S_2O_4$. Techniškai šis natrio druskos tirpinys

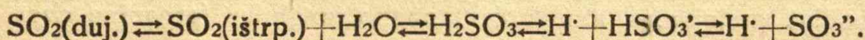
gaminamas, veikiant cinku prisotintą sieros dijoksidu natrio bisulfito tirpinį (Bernthsen'as ir Bazlen'as):



$$2\,NaHSO_3 + SO_2 + Zn \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O.$$

Hiposulfitinė rūgštis ir jos druskos ore labai greitai oksiduojasi ir virsta sulfitine rūgštimi, o paskui — sieros rūgštimi. Natrio hiposulfito tirpinys vartojamas indigo dažyklose. Netirpstantį mėlyną indigą hiposulfitas redukuoja į baltą indigą, o baltasis indigas tirpsta. Laikant jo tirpiniu prisotintą audeklą ore, baltas indigas oksiduosis, ir viduj plaušų vėl pasigamins mėlynas, netirpstąs indigas (žiūrėk dažų).

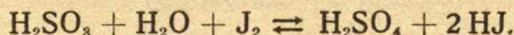
Sulfitinė rūgštis H_2SO_3. Aq. Tokis pavadinimas duotas sieros dijoksido tirpiniui vandeny. Viena sieros dijoksido dalis yra fiziškai ištirpusi, o kita — susijungusi su vandeniu, sudarydama sulfitinę rūgštį. Sulfitinė rūgštis yra silpna, dvibazė rūgštis, ir dėl to ji skaidosi daugiausia į $H^{\cdot}$ ir $HSO_3{}'$ jonus; iš pastarojo susidaro nedidelis $SO_3{}''$ jonų kiekis. Taigi tokiame tirpiny turime dvi, vieną nuo antros pareinančias, pusiausvyras:



$$SO_2(duj.) \rightleftarrows SO_2(ištrp.) + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_3{}' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_3{}''.$$

Šildant tirpinį, išsiskirs SO_2, ir augščiau nurodytomis lygtimis reakcija vyks iš dešinės į kairę, kol sugriautosios pusiausvyros vėl nusistovės; tokiu būdu galima pašalinti visas SO_2. Kalbamosiomis lygtimis išreikšta reakcija vyks priešinga kryptimi, įdėjus į tirpinį hidroksilo jonų, kurie su vandenilio jonais gamins vandenį.

Sulfitinės rūgšties savybės. Sulfitinė rūgštis tokia nepastovi, kad paprastoje temperatūroje galima gauti tik vandeniniam tirpiny. Ji yra silpna rūgštis. Oksiduotojai ją lengvai paverčia sieros rūgštimi; taip pat laisvasis deguonis ją lėtai oksiduoja:



$$H_2SO_3 + H_2O + J_2 \rightleftarrows H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Šiuo ypatingu atveju oksidacija vyksta tik labai praskiestame tirpiny, nes koncentruota sieros rūgštis suskaido jodo vandenilį (palyg. 156 pusl.), ir reakcija vyksta priešinga kryptimi. Šia reakcija naudojamasi chemiškame analize sulfitinės rūgšties kiekiui tirpiny nustatyti (palyg. 155 pusl.).

Vandenilio peroksidas, kalio permanganatas ir kiti oksiduotojai taip pat oksiduoja sulfitinę rūgštį į sieros rūgštį. Visais šiais atvejais neoksiduojamas SO_2, o SO_3'' arba HSO_3' jonas virsta sieros rūgšties SO_4'' jonu. Jono oksidacija vyksta lengviau negu paties sieros dijoksido oksidacija.

Sulfitinė rūgštis betarpiškai jungiasi su daugeliu organiškų dažų, gamindama bespalvius junginius. Be to, ja naudojamasi baltinti; ji ypač tinkama šilko, vilnų ir šiaudų audiniams, kuriuos chloras suardo. Saulės šviesoje bespalviai junginiai vėl susiskaido, ir dėl to šiaudinės skrybėlės pamažėl įgauna pirmykščią savo spalvą. Sulfitinės rūgšties, kaip dezinfekcijos priemonės, veikimas tenka aiškinti prijungimo produktų susidarymu.

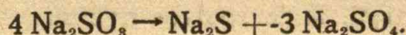
Būdama dvibazė, sulfitinė rūgštis gamina neitralias ir rūgščias druskas, kaip antai: Na_2SO_3 ir $NaHSO_3$.

Sulfitai. Rūgštieji kalio ir natrio sulfitai dėl žymios HSO_3' jono disocijacijos reaguoja rūgščiai. Normalių druskų tirpiniai, priešingai — reaguoja lakmų šarmiškai, nes rūgštis silpna (254 pusl.). Sulfitai lengvai suskaidomi rūgščių; čia susidaro sulfitinė rūgštis, kuri skaidosi toliau, gamindama sieros dijoksidą.

Kalcio bisulfitu $Ca(HSO_3)_2$ naudojamasi iš vartojamų popieriaus gamybai malkų ligninui pašalinti.

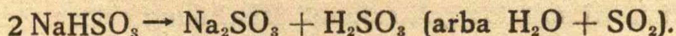
Malkos susideda maždaug iš 45% lignino ir 50% celiuliozos $(C_6H_{10}O_5)x$.

Iš kaitinamų sulfitų ar kitų sieros deguonies rūgščių visados susidaro sulfatai, kurie yra pastoviausi iš visų sieros rūgščių druskų. Bet susidariusieji jų skilimo produktai pareina nuo druskos sudėties. Viena sulfito molekula skaidosi į sulfidą ir tris deguonies atomus, kurie oksiduoja tris kitas molekulas:



$$4\,Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S + 3\,Na_2SO_4.$$

Rūgštieji sulfitai (bisulfitai) iš pradžių nustoja sulfitinės rūgšties, o paskui skaidosi toliau, pav.:

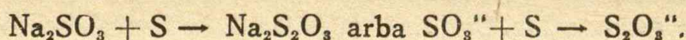


$$2\,NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2SO_3 \text{ (arba } H_2O + SO_2).$$

Panašiu būdu skaidosi karštyje visos rūgščiosios lakiųjų rūgščių druskos (160 pusl.). Sulfitai, kaip ir pati rūgštis, lengvai oksiduojasi: oro deguonis paverčia iš lėto sulfatais tirpinius ir kietas druskas. Įsidėmėtina, kad įdėjus į sulfato tirpinį cuk-

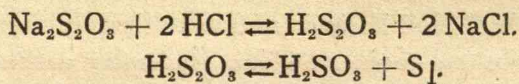
raus arba glicerino, sulfitas daug lėčiau besioksiduoja laisvuoju deguonimi. Šios medžiagos yra katalizatoriai; šis pavyzdys rodo, kad reakcija katalizatoriaus gali būti ne tiktai pagreitinama, bet ir sulėtinama (žiūrėk taip pat 219 pusl.).

Tijosieros rūgštis $H_2S_2O_3$. Pati rūgštis nėra žinoma, bet jos druskos dažnai vartojamos laboratorijoje ir technikoje. Jos natrio druska gaminama, virinant natrio sulfito tirpinį su laisvąja siera. Šis procesas panašus į deguonies prijungimą prie sulfitinės rūgšties:



$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3 \text{ arba } SO_3'' + S \rightarrow S_2O_3''.$$

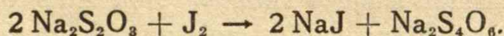
Natrio tijosulfatas vartojamas fotografijoje sidabro druskoms tirpinti. Šios druskos tirpinys sudaro fotografams f i k s u o j a m ą j ą v o n i ą. Paveikus natrio tiosulfato tirpinį rūgštimi, atsipalaiduoja tiosieros rūgštis, bet ji tuojau susiskaido:



$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl \rightleftarrows H_2S_2O_3 + 2\,NaCl.$$
$$H_2S_2O_3 \rightleftarrows H_2SO_3 + S\downarrow.$$

Fiksuojamieji tirpiniai jau iš lėto skaidomi net oro anglio dijoksido. Kadangi šis procesas apverčiamas, tai tirpinio pastovumas galima padidinti, įdėjus į jį iš anksto sulfito, kuris pastumia pusiausvyrą į priešingąją pusę ir tijosulfatą palaiko. Siera iš praskiestų parūgštintų druskos tirpinių neiškrinta, nes laikinai susidaro persotintas tirpinys (palyg. 100 pusl.).

Jodas reaguoja natrio tijosulfato tirpinį, gamindamas natrio tetratijonatą:



$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Dėl to natrio tijosulfato tirpinį vartoja analize laisvojo jodo kiekiui nustatyti. Jodo spalvos nykimas rodo reakcijos pabaigą. Su chloru reakcijos eiga painesnė:

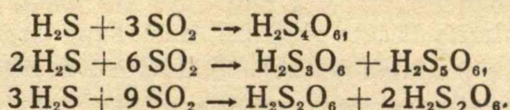


$$Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O + 4\,Cl_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8\,HCl.$$

Taigi, natrio tijosulfatas gali sujungti labai daug chloro; dėl to jį ir vartoja a n t i c h l o r u chlorui pašalinti iš išbaltintų dirbinių.

Politijono rūgštis. Leidžiant pakaitomis sieros dijoksido ir sieros vandenilio dujas į vandenį, susidaro kartu di—, tri—,

tetra — ir pentatijono rūgštys, nors pačios šios dujos, reaguodamos vienos į kitas, paprastai, gamina tik sierą ir vandenį (279 pusl.):



$$H_2S + 3\,SO_2 \rightarrow H_2S_4O_6,$$
$$2\,H_2S + 6\,SO_2 \rightarrow H_2S_3O_6 + H_2S_5O_6,$$
$$3\,H_2S + 9\,SO_2 \rightarrow H_2S_2O_6 + 2\,H_2S_2O_6.$$

Daugumas šių rūgščių ir jų druskų turi mažesnės svarbos, tad mes galime jų ir nesvarstyti.

Natrio tetratijonato pasigaminimas, veikiant natrio tijosulfatą jodu, jau buvo minėtas.

Iš mangano dijoksido ir sulfitinės rūgšties gaunamas mangano ditijonato tirpinys:

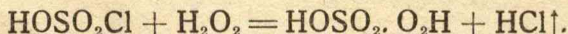


$$MnO_2 + 2\,H_2SO_3 \rightarrow MnS_2O_6 + 2H_2O.$$

Iš jo galima lengvai gaminti ir kitos druskos. Jos daugiausia yra gana pastovios, bet pati rūgštis lengvai skaidosi į SO_2 ir sulfatą. Tri—, tetra—ir pentatijono rūgštys, be to, dar atskelia ir sierą.

Persieros rūgštis $H_2S_2O_8$ ir sulfomonoperrūgštis H_2SO_5. Šiedvi rūgšti yra vandenilio peroksido gaminiai; į jas žiūrima taip, kaip gali būti žiūrima į sieros ir pirosieros rūgštis, kaip vandens gaminius.

Vienas arba abu vandenilio peroksido (216 pusl.) vandenilio atomai gali būti pavaduoti rūgšties radikalais; pav., mūsų atveju iš chloro sulfono rūgšties (žiūrėk ten) ir vandenilio peroksido gauname tokias reakcijas:



$$HOSO_2Cl + H_2O_2 = HOSO_2.\,O_2H + HCl\uparrow.$$

Sulfomonoperrūgštis (pagal jos suradėją vadinama Caro rūgštim) yra gryna perrūgštis, kuria charakterizuoja O_2H grupė. Iš jos pagal reakciją



$$HOSO_2.O_2H + ClSO_2OH = HOSO_2.O_2.SO_2OH + HCl$$

gauname persieros rūgštį, **rūgšties peroksidą.** Pastarojoje formuloje abu H_2O_2 vandenilio atomu pavaduoti rūgšties radikalais.

Yra žinomos neorganinės ir organinės perrūgštys ir rūgščių peroksidai (perchromo rūgštys, peranglio rūgštys, pervanadinės rūgštys ir t. t.; iš organinių, pav. peracto rūgštis ir jos rūgšties peroksidas [dijacetilo pe roksidas] ir daugelis kitų).

Gaminimo būdai. Tik augščiau nurodytu būdu sulfomonoperrūgštis (lydymosi taškas 45°) ir persieros rūgštis (lydymosi taškas 60°) galima pagaminti grynos. Tai yra kieti, dailūs krištoliniai kūnai, kurie iš lėto skaidosi, nustodami deguonies (kuriame yra įmišę truputys ozono). Sulfomonoperrūgštis pasigamina iš H_2O_2 ir stiprios sieros rūgšties

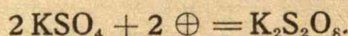


$$H_2SO_4 + H_2O_2 \rightleftarrows H_2SO_5 + H_2O.$$

Ši reakcija yra apverčiamoji. Čia taip pat susidaro, esant apverčiamajai reakcijai, ir truputys $H_2S_2O_8$. Be to, susidaro H_2SO_5 ir iš $SO_3 + H_2O_2$ arba — hidroliziniu persieros rūgšties suskaidymu: $H_2S_2O_8 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + H_2SO_5$, arba taip pat $H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2\,H_2SO_5$.

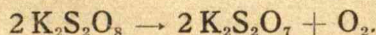
Pirmoji reakcija svarbi, nes tokiu būdu galima techniškai tiesiog pagaminta persieros rūgštis paversti Caro rūgštimi. Hidrolizinis skaidymas daromas šalta sieros rūgštimi, nes su grynu vandeniu jis vyksta perlėtai.

P e r s i e r o s r ū g š t i s gaminama elektrolizu iš bemaž 50% sieros rūgšties: $2\,HSO_4^{-} + 2\oplus \rightarrow H_2S_2O_8$. Gaminimasis gausiausiai vyksta vidutiniškos koncentracijos tirpiniuose, kuriuose labai susigrūdę HSO_4' jonai. Sulfatų arba bisulfatų tirpinius elektrolizuojant, susidaro persieros rūgšties druskos, iš kurių amonio druska ir reliatyviai sunkiai tirpstanti kalio druska gaminamos technišku būdu. Didelės koncentracijos, žema temperatūra ir didelis anodinis srovės tankumas labai svarbūs tinkamiems rezultatams gauti:



$$2\,KSO_4 + 2\oplus = K_2S_2O_8.$$

Chemiškosios savybės. Sulfomonoperrūgštis yra vienabazė rūgštis (tik OH grupės vandenilis galima pavaduoti metalais), persieros rūgštis dvibazė. Persieros rūgšties druskos daug pastovesnės už laisvąją rūgštį. Šildomos jos lengvai susiskaido į pirosulfatus ir deguonį:



$$2\,K_2S_2O_8 \rightarrow 2\,K_2S_2O_7 + O_2.$$

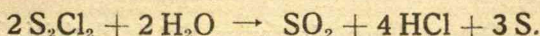
Šios rūgštys ir jų druskos labai stiprūs oksiduotojai, dėl to vartojamos technikoje fotografijos plokštelėms susilpninti. Persieros rūgštis ir jos druskos galima vandeniniu sieros rūgšties tirpiniu karštyje hidroliziniu būdu suskaidyti iki H_2O_2 (lygties žiūrėk augščiau). Taigi, šiuo būdu techniškai H_2O_2 ir gaminamas.

Sieros trijoksidas ir deguonis, veikiami tamsių elektros iškrovimų, gamina S_2O_7 (B e r t h e l o t'a s), kuris, ištirpintas vandeny, duoda H_2S_2O. Ozonas, leidžiamas į rūkstančią sieros rūgštį, taip pat gamina truputį $H_2S_2O_8$.

S_2O_3. Sieros milteliai tirpsta sieros trijokside, duodami mėlyną spalvą; šis tirpinys sukietėja žalios masės pavidalu. Šildomas S_2O_3 skaidosi į S ir SO_3.

Sieros junginiai su chloru.

Sieros chloridai. Chloro dujos, leidžiamos ant sieros, absorbuojasi, ir gaunamas geltonai raudonas skystis, verdąs 138° temp., **sieros monochloridas.** Nustatę šio junginio garų tankumą, randame, kad molekulos formula reikia rašyti S_2Cl_2. Vandens sieros chloridas greitai skaidomas.

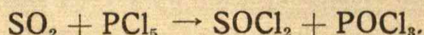


$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O \rightarrow SO_2 + 4\,HCl + 3\,S.$$

Siera monochloride tirpsta labai gerai; šis tirpinys vartojamas kaučiukui vulkanizuoti (šalta vulkanizacija). Chloras iš pradžių tirpsta sieros monochloride, bet pamažu virsta SCl_2 (geležies pėdsakas šį procesą pagreitina). Žemesnėse temperatūrose, esant chloro pertekliui, susidaro **tetracloridas.** Šiuodu junginiu lengvai išskiria chlorą ir virsta monochloridu.

Floras gamina chemiškai labai indiferentišką sieros heksafloridą SF_6.

Tijonilo chloridas. Veikiant sieros dijoksido dujomis fosforo pentachloridą, dalis deguonies pavaduojama chloru:



$$SO_2 + PCl_5 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3.$$

Susidaro tijonilo chloridas ir fosforo oksichloridas. Tijonilo chloridas yra bespalvis skystis, verdąs 78° temp.; jis atskiriamas nuo fosforo oksichlorido (virimo taškas 107°) frakcijonuota destiliacija (žiūrėk žibalo). Paliesdamas vandenį, tijonilo chloridas tuojau susiskaido:

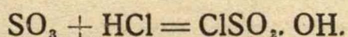


$$SOCl_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2\,HCl.$$

Sulfurilo chloridas. Sieros dijoksidas su chloro dujomis jungiasi saulės šviesoje, virsdamas skysčiu, vadinamu sulfurilo chloridu SO_2Cl_2. Jo susidarymas katalitiškai pagreitinamas kamparo ir kitų tirpiklių akivaizdoje. Šis junginys yra bespalvis

skystis, verdąs 69° temp. Su vandeniu gamina sieros rūgštį ir chloro vandenilį (297 pusl.). Panašus floro junginys labai pastovus.

Leidžiant chloro vandenilio dujas į rūkstančią sieros rūgštį, susidaro **chloro sulfono rūgštis:**



$$SO_3 + HCl = ClSO_2 . OH.$$

Tai yra bespalvis skystis, verdąs 155° temp. Su vandeniu jis reaguoja nepaprastai smarkiai:

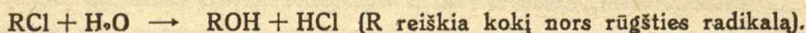


$$HSO_3Cl + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl \uparrow.$$

Floro sulfono rūgštį gauname visai analogišku būdu iš $SO_3 + HF$.

Pirosulfurilo chloridas $ClSO_2 . O . SO_2Cl$ yra pirosieros chloridas, kuris gaunamas iš CCl_4 ir rūkstančios sieros rūgšties.

Rūgščių chloridais vadinami deguonies rūgščių dariniai, kuriose OH grupės yra pavaduotos Cl. Vandeny jie daugiausia lengvai pereina į atitinkamąsias rūgštis:



$$RCl + H_2O \rightarrow ROH + HCl$$ (R reiškia kokį nors rūgšties radikalą).

Suprantama, kad esama atitinkamų ir kitų halogenų junginių (tada, aplamai, kalbama apie rūgšties halogenidus).

Pratimai.

1. Kodėl sieros dijoksidui priskiriama formula SO_2, o ne S_2O_4 (126 pusl.)?
2. Išaiškinkite, kodėl, veikiant sieros rūgščiai natrio nitratą, azoto rūgštis visiškai išstumiama (293 pusl.)?
3. Kiek kartų nitritinės rūgšties anhidrido molekula gali pereiti sieros rūgšties gaminimosi proceso ciklą, kol ji išsiskiria kitokiu pavidalu (292 pusl.)?
4. Ar galite išaiškinti, kodėl $KHSO_4$ ir kiti panašūs junginiai teisingiau laikyti rūgščiomis druskomis, o ne dvigubomis druskomis $K_2SO_4 . H_2SO_4$ pavidalo (265 pusl.)?
5. Sustatykite lygtis jonais natrio tijosulfato ir jodo proceso, vykstančio vandeniniame tirpiny.

XXII SKYRIUS.

Selenas ir teliuras. Perijodinė sistėma.

Su siera chemiškai labai gimininga du kitu elementu, selenas (Se, atom. svor. 79,2) ir teliuras (Te, atom. svor. 127,5). Aprašydami seleno junginių savybes, visur prisiminsime atitinkamuosius sieros junginius.

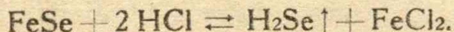
Selenas Se.

Selenas gamtoje ir šio elemento savybės. Laisvo seleno (**graik.** σελήνη — mėnulis. Berzelius, 1817) užeinama kaikuriuose naturalios sieros gabaluose, o junginyje jis dažnai pavaduoja nedidelę sieros dalį, pav. pirite (FeS_2). Laisvo seleno randama sieros rūgšties fabrikų pirito krosnių dulkių kamerose ir švino kamerų dumble (Schlamm); iš jų jis ir gaunamas. Paprastieji seleno stoviai yra šie: 1) raudonas, gautas nuosėdų pavidalo, amorfinis ir sieros anglyje tirpstąs elementas, ir 2) šviniškai pilkas pusmetalinės išvaizdos selenas, kuris netirpsta ir lydosi 217°t. Metalinis selenas, priešingai — amorfiniam, praleidžia elektros srovę; juo intensingesne šviesa selenas bus nušviečiamas, juo laidumas bus didesnis. Selenas verda 680° temp., ir jo garų tankumas augštose temperatūrose atitinka formulą Se_2.

Selenas betarpiškai jungiasi su daugeliu metalų; deguonyje sudega į seleno dijoksidą ir smarkiai jungiasi su chloru.

Juo naudojamasi tolimiems daiktams fotografuoti, stiklo pramonei ir mokslo tikslams.

Seleno vandenilis (dihidroselenidas) susidaro, veikiant koncentruota sieros rūgštimi geležies selenidą, kuris gaunamas, pakaitinus geležies miltelius su selenu:



$$FeSe + 2\,HCl \rightleftarrows H_2Se\uparrow + FeCl_2.$$

Šilimoje jis disocijuoja sudedamaisiais elementais:



$$H_2Se \rightleftarrows H_2 + Se.$$

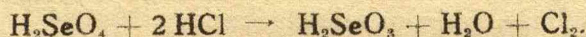
Šis procesas yra grįžtamąsis ir eina į pusiausvyros stovį. Seleno vandenilis yra nuodingos dujos, turinčios supuvusio ridiko kvapą ir tirpstančios vandeny. Jo tirpinys reaguoja silpnai rūgčšiai ir oro įtaka išsiskiria palaidas selenas (palyg. 280 pusl.). Kiti selenidai, išskyrus kalį ir natrį, vandeny netirpsta; nusodinami, leidžiant seleno vandenilio dujas į atitinkamųjų metalų tirpstančių druskų tirpinius (palyg. 281 pusl.).

Seleno dijoksidas ir selenitinė rūgštis. Seleno dijoksidas (SeO_2) yra kieta medžiaga, susidaranti, deginant seleną arba garinant selenitinę rūgštį H_2SeO_3. Selenitinė rūgštis galima pagaminti oksiduojant seleną karšto azoto rūgštimi arba karališkąja degtine (žiūrėk ten). Čia, priešingai sierai (277 pusl.), susidaro tik mažas seleno rūgšties H_2SeO_4 kiekis. Vandeniniame tirpiny rūgštis lengvai redukuojama į seleną. Iš tikrųjų, jos pagelba galima oksiduoti sulfitinė rūgštis:



$$H_2SeO_3 + 2\,H_2SO_3 \rightarrow 2\,H_2SO_4 + H_2O + Se.$$

Seleno rūgštis. Seleno trijoksidas nėra žinomas. Seleno rūgštis (H_2SeO_4) pagaminama, veikiant stipriais oksiduotojais (chloru, bromu) vandeninį selenitinės rūgšties tirpinį.Seleno rūgštis galima išskirti baltos, kietos medžiagos pavidalu. Ji pati yra stiprus oksiduotojas, ir net jos praskiestas tirpinys išskiria chlorą iš druskos rūgšties:



$$H_2SeO_4 + 2\,HCl \rightarrow H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2.$$

Sieros rūgštis, priešingai (palyg. 294 pusl.) — veikia oksiduojamai tik būdama koncentruota; bet ir tada ji oksiduoja tik hidrobromido (150 pusl.), o ne hidrochlorido rūgštį.

Seleno chloridai. Chloridai susidaro betarpiškų elementų susijungimu. Tetrachloridas — geltona, krištolinė medžiaga — susidaro, pakaitinus monochloridą: $2\,Se_2Cl_2 \rightarrow 3\,Se + SeCl_4$; sieros chloridai — elgiasi kaip tik atvirkščiai (303 pusl.).

Teliuras Te.

Teliuro (lot. tellus — žemė. Müller von Reichenstein'as 1782) randama palaido ir junginyje su auksu ir sidabru, silvanite, be to, bismute, švine ir t.t. Jis yra balta, metalinė,

krištolinė medžiaga, lydantisi 452° temperat. Teliuro gaunama nusodinant, juodų miltelių pavidalu. Elektros srovę jis mažai teleidžia. Garų tankumas augštose temperatūrose atitinka formulą Te_2.

Laisvasis elementas betarpiškai jungiasi su nemetalais ir ore sudega į dijoksidą.

Dihidroteliurido (H_2Te) gaunama, veikiant rūgštims metalų teliuridus: vandeninis šių dujų tirpinys ore greitai oksiduojasi į teliurą ir iškrinta. Šarminiai metalų teliuridai vandenyje tirpsta, o kiti netirpsta.

Teliuritinė rūgštis (H_2TeO_3) susidaro, oksiduojant elementą azoto rūgštimi, ir yra krištolinė, kieta medžiaga, menkai tetirpstanti vandeny. Ji yra silpna rūgštis, kurios druskų skaičius yra gana didelis. Stiprių rūgščių atžvilgiu ji vaidina bazės vaidmenį; žinomi jos sufatas ($2TeO_2 . SO_3$) ir nitratas ($Te_2O_3(OH)NO_3$). Šiuo atžvilgiu ji iš esmės skiriasi nuo sulfitinės rūgšties.

Teliuro rūgštis gaminama, oksiduojant vandeny teliuritinę rūgštį chromo rūgštimi (280 pusl.). Ji sunkiai tirpsta vandeny ir neveikia inklikatorių, tad, matyti, ji yra silpnesnė rūgštis negu hidro sulfidas. Išgarinus tirpinį, ji gaunama kietos medžiagos pavidalo, sudėties H_6TeO_6 (arba $TeO_3 . 3H_2O$). Pakaitintas šis junginys nustoja vandens, ir pasigamina kiek trijoksido (TeO_3). Trijoksidas yra geltona, kieta medžiaga, kuri su vandeniu lengvai vėl nesusijungia ir šiuo atžvilgiu primena silicio rūgštį. Šarminių metalų teliuratai galima gauti, kaitinant teliuritus kalio arba natrio nitratais:



$$K_2TeO_3 + KNO_3 \rightarrow K_2TeO_4 + KNO_2.$$

Teliuras sudaro du chloridu: $TeCl_2$ ir $TeCl_4$, kurie suskaidomi vandeniu. Antrasis chloridas pastovus tirpiny, turinčiame chloro vandenilio perteklių:



$$TeCl_4 + 3H_2O \rightleftarrows H_2TeO_3 + 4HCl;$$

iš to aišku, kad teliuritinė rūgštis turi ir bazines savybes ir kad teliuro elementas iki tam tikro laipsnio yra metalas (žiūrėk XXXI skyriaus).

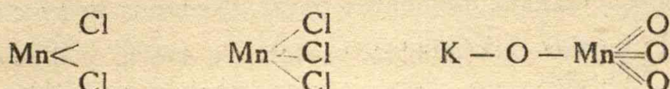
Chemiškieji sieros grupės santykiai. Siera, selenas ir teliuras junginiuose su vandeniliais ir metalu yra dvivalenčiai elementai. Su deguonimi jie sudaro neprisotintus junginius $XIVO_2$ pavidalo; didžiausiąjį valentingumą jie turi junginiuose SO_3, TeO_3 ir H_2SeO_4, kuriuose jie šešiavalenčiai. Bendrosios šių junginių savybės labai panašios. Elementų savybių skirtumai eina nuo sieros per seleną į teliurą. Pav., patys elementai vis labiau darosi panašūs į metalus ir jų lydymosi taškai sudaro kylančią eilę. Giminingumas su vandeniliu mažėja, kaip matyti, iš didėjančio lengvumo, kuriuo junginiai H_2X oksiduojasi ore. Taip pat mažėja giminingumas su deguonimi, nes paskutinės eilės elementams sunkiau pasiekti augščiausias oksidacijos laipsnis negu sierai. Antra, palinkimas gaminti augštesnius hloridus didėja. Junginių H_2XO_4 rūgštiškas pobūdis vis silpnėja ir pradeda reikštis baziškas pobūdis.

Perijodinė sistėma.

Klasifikacija, t. y. faktų sutvarkymas pagal panašumą, yra svarbi mokslo priemonė. Chemijoje faktai nepaprastai gausūs ir dėl to būtinai reikalingas sistėmingas jų aprašymas, kuris turi reikšmės ir naujų faktų suradimui. Pav., esame svarstę halogenų grupę: žinodami, kokiu būdu gaunamos hipochloritinė ($HClO$) ir perchlorato ($HClO_4$) rūgštys ir jų druskos, chemikai analogiškai sarado būdus junginiams — HJO ir $HBrO_4$ ir jų druskoms — gaminti.

Metalai ir nemetalai (metalojidai). Jau turėjome progos nustatyti, kad elementų suskirstymas į metalus ir nemetalus (metalojidus) labai palengvina elementus klasifikuoti chemiškų santykių atžvilgiu (114 pusl.). Šiuo suskirtymu naudosimės ir toliau. **Metalai, arba teigiamieji elementai** (265 pusl.), (1) sudaro teigiamuosius jonus, kurių neturi kiti elementai. Metalų jonai susidaro iš sulfatų, nitratų, karbonatų ir kitų druskų, kurios skaidosi metalų ir SO_4, NO_3 ir CO_3 jonais. (2) Metalų hidroksidai KOH, $Ca(OH)_2$ ir t.t. tirpiny taip pat sudaro metalų ir šalia jų hidroksilo jonus. Kitaip sakant, šie hidroksidai yra bazės, ir jų oksidų tirpiniai yra baziniai. Teigiamieji elementai kartu su kitais elementais dažnai sudaro neigiamuosius jonus, pav.: manganas kalio permanganate $KMnO_4$, chromas kalio

bichromate $K_2.Cr_2O_7$ ir sidabras junginy $K.Ag(CN)_2$[1]. Metalinių elementų valentingumas neigiamuosiuose jonuose, aplamai, skiriasi nuo to valentingumo, kurį jie turi teigiamajame jonų stovyje. Taip antai: manganas, būdamas teigiamas elementas, yra dvi — ir trivalentis — MnO ir Mn_2O_3, $Mn.Cl_2$ ir $Mn.Cl_3$ $Mn.SO_4$ ir $Mn_2.(SO_4)_3$ ir t. t., o permanganate sudaro pagrindą oksidas $Mn_2O_7(K_2O,Mn_2O_7 = 2KMnO_4)$, kur manganas yra septyniavalentis. Šis valentingumų skirtumas galima pastebėti iš struktūrinių formulų:



Manganas nesudaro chlorido arba nitrato, kuriuose jis atitinkamai heptoksidui būtų septyniavalentis ir sudarytų septyniavalentį teigiamąjį joną; antra, nėra žinoma jokio junginio, kuriame dvivalentis arba trivalentis manganas su deguonimi sudarytų neigiamuosius jonus. Chromas, būdamas katijonas, yra dvivalentis arba trivalentis, o anijonuose — šešiavalentis. Pagal šį suskirstymą įvairūs šių elementų hidroksidai yra šarmai arba rūgštys.

Metalojidai (nemetalai), arba neigiamieji elementai, (1) sudaro daugiausia neigiamuosius jonus. (2) Jų hidroksidai, kaip antai ClO_2OH, $P(OH)_3$, $SO_2(OH)_2$, nesudaro hidroksilo jonų, o atskelia vandenilio jonus, nes nemetalas sudaro dalį sudedamojo neigiamojo jono, $ClO_3.H$, $PO_3H.H_2$, $SO_4.H_2$. (3) jų halogenų junginiai, kaip antai PCl_3 (117 pusl.) ir S_2Cl_2 (303 pusl.), vandens hidrolizu visiškai suskaidomi, ir reakcijos, aplamai, negrįžtamosios. Tipingų metalų halogenų junginiai nesihidrolizuoja.

Tačiau, tarp metalų ir metalojidų nėra visai griežto skirtumo. Pav., cinkas sudaro: viena, tokias druskas, kaip antai sulfatą $Zn.SO_4$ ir chloridą $Zn.Cl_2$, o antra, tokius junginius, kaip antai natrio cinkatą $ZnO_2.Na_2$, kuriame jis yra sudedamoji neigiamosios grupės dalis, bet visais atvejais jo valentingumas tas pats:



[1] Taškas formuloje rodo jonų skaidymosi būdą.

Cinko hidroksido skaidymasis jonais vyksta dvejopai: Zn.(OH)$_2$ ir $ZnO_2.H_2$. Panašiai veikia ir teliuritinė rūgštis — kaip rūgštis ir kaip šarmas. Šis dvejopas pobūdis ypač ryškiai pasireiškia arseniko ir stibio junginiuose (žiūrėk ten). Bet nors abiejose elementų grupėse esama perėjimų, vis delto šis bendras elementų suskirstymas į metalus ir metalojidus gali palikti ne be naudos.

Suskirstymas pagal atominius svorius. Prie tikslesnio elementų suskirstymo buvo prieita tik išstudijavus eiles, kurios gaunama, tvarkant elementus pagal atominius jų svorius.

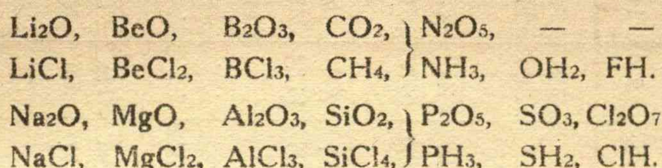
Pirmosios reikšmingesnio atominių svorių ir elementų savybių santykiavimo žymės buvo pastebėtos Döbereiners'o (1829). Jis atkreipė akis į tai, kad esama labai panašių elementų eilių, po tris kiekvienoj (t r i j a d o s, arba trejetai), kuriose centrinio elemento savybės yra kitų dviejų elementų savybių tarpe, ir kad atominis vidutinio elemento svoris yra beveik tiksliai kitų dviejų elementų atominių svorių vidurinis aritmetinis. Štai trys trijados, kurios rodo šį santykiavimą:

Chloras	35,46	Siera	32,07	Kalcis	40,07
Bromas	79,72	Selenas	79,2	Stroncis . . .	87,63
Jodas	126,92	Teliuras	127,5	Baris	137,37
Cl ir J vid. aritmet	80,8	S ir Te vid. aritmet.	79,6	Ca ir Ba vid. aritmet	88,4

Newlands'as (1863-64) susidomėjo nuostabiu taisyklingumu, kurį turi elementai, sutvarkyti pagal didėjantį atominį svorį. Išskyrus vandenilį, (1) pirmieji septyni elementai sudaro tokią eilę: litis (7), berilis (9), boras (11), anglis (12), azotas (14), deguonis (16), floras (19). Pirmas elementas yra metalas, sudarąs stipriai šarminį hidroksidą, po jo seka nebe toks aktingas metalas, o paskui jį stovį penki metalai turi vis didėjantį neigiamąjį pobūdį; paskutinis elementas yra pats aktingiausias visų nemetalų. Po floro (19) seka natris (23), ir čia vėl grįžtame prie elementų, sudarančių stipriai bazinius hidroksidus. Šie septyni elementai yra šie: natris (23), magnis (24,4), aliuminis (27), silicis (28,4), fosforas (31), siera (32), chloras 35,5).

Ši eilė susidaro iš trijų mažėjančių teigiamojo pobūdžio metalų ir keturių nuosekliai didėjančio neigiamojo pobūdžio metalų; paskutinis šios eilės elementas labai panašus į florą. Kadangi kiekvienas elementas panašiausias į aštuntąjį, prieš jį

arba po jo eilėje esantį elementą, tai šis santykiavimas buvo **pavadintas oktavų dėsniu.** Po chloro jau sunkiau sudaryti oktavos. Paskui chlorą seka kalis (39), kuris panašus į natrį, bet dabar, tik septynioliktas po jo einąs elementas, bromas, panašus į chlorą. Šis chemiškų savybių perijodiškumas nėra atsitiktinis dalykas, nes ir valentingumas ir net fiziškosios savybės, kaip antai lyginamasis svoris, taisyklingai kinta kiekvienoje eilėje, ir tai kartojasi kiekvienoje kitoje eilėje. Pirmosiose abiejose eilėse turime tokius tipingus junginius su kitais elementais:



Li_2O,	BeO,	B_2O_3,	CO_2,	N_2O_5,	—	—
$LiCl$,	$BeCl_2$,	BCl_3,	CH_4,	NH_3,	OH_2,	FH.
Na_2O,	MgO,	Al_2O_3,	SiO_2,	P_2O_5,	SO_3,	Cl_2O_7
$NaCl$,	$MgCl_2$,	$AlCl_3$,	$SiCl_4$,	PH_3,	SH_2,	ClH.

Taigi, valentingumas chloro arba vandenilio atžvilgiu kiekvienoje oktavoje didėja iki 4 ir paskui vėl mažėja iki vieneto. Deguonies junginiuose valentingumas didėja pradedant nuo ličio ir baigiant azotu, nuo vieneto iki 5, o O ir F tokių junginių visai nesudaro. Antroje oktavoje valentingumas be pertraukos didėja nuo vieneto iki septynių.

Lyginamieji antrosios eilės elementų svoriai yra šie:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,97,	1,75,	2,67,	2,49,	2,14,	2,06,	1,33

(chloro ir fosforo daviniai sutinka su skystu chloru ir raudonu fosforu); lyginamieji svoriai šioje eilėje kyla ir krinta. Priešingai elgiasi **atominiai jų tūriai** (kurie gaunami padalinus atominį svorį iš lyginamojo svorio).

Atominiais tūriais vadinami cm^3-ais išreikšti tūriai, kuriuos užima gramatominis kiekvieno elemento svoris, būdamas kietame stovyje.

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
24	14	10	11	14	16	27

Panašius bendrus santykius matome visose fiziškosiose atitinkamų junginių savybėse.

I lentelė. — Pakeista Mendeliejevo lentelės forma.

Li 7	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19
Na 23	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	Mg 24,4	Al 27	Si 28,3	P 31	S 32	Cl 35,5
K 39	Ca 40	[Sc] 45	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 59	Ni 58,7	Cu 63,6	Zn 65,4	[Ga] 70	[Ge] 72,5	As 75	Se 79,2	Br 80
Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 92	. .	Ru 101,7	Rh 103	Pd 106,7	Ag 108	Cd 112,4	In 115	Sn 119	Sb 120	Te 127,5	J 126,9
Cs 133	Ba 137,4	La 139	Ce 140	Nd 144,3	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .
. .	. .	Yb 172	. .	Ta 181,5	W 184	. .	Os 191	Ir 193	Pt 195	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	. .	. .
. .	Ra 226,5	. .	Th 232,1	. .	U 238,5	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	. .

II lentelė. — Pakeista Mendeliejevo lentelės forma.

E^0	E^ICl E_2^IO	$E^{II}Cl_2$ $E^{II}O$	$E^{III}Cl_3$ $E_2^{III}O_3$	$E^{IV}H_4$ $E^{IV}O_2$	$E^{III}H_3$ $E_2^VO_5$	$E^{II}H_2$ $E^{VI}O_3$	E^IH $E_2^{VII}O_7$	$E^{VIII}O_4$
He 4,00	Li 6,94	Be 9,1	B 10,9	C 12,005	N 14,01	O 16	F 19	. . . .
Ne 20,2	Na 23	Mg 24,32	Al 27,1	Si 28,3	P 31,04	S 32,07	Cl 35,46	. . . .
Ar 39,88	K 39,10 Cu 63,57	Ca 40,07 Zn 65,37	Sc 45,1 Ga 69,9	Ti 48,1 Ge 72,5	V 51 As 74,96	Cr 52 Se 79,2	Mn 54,93 Br 79,92	Fe 55,84 Co 58,97 Ni 58,68
Kr 82,92	Rb 85,5 Ag 107,88	Sr 87,63 Cd 112,40	Y 89,0 In 114,8	Zr 90,6 Sn 118,7	Nb 93,5 Sb 120,2	Mo 96 Te 127,5	. . . J 126,92	Ru 101,7 Rh 102,9 Pd 106,7
X 130,2	Cs 132,81 Au 197,2	Ba 137,37 Hg 200,6	La 139,0 Tl 204	Ce, etc., 140—178 Pb 207,2	Ta 181,5 Bi 209	W 184 . . .	. . . . . .	Os 190,9 Ir 193,1 Pt 195,2
Nt 222	. . .	Ra 226,0	. . .	Th 232,1	. . .	U 238,2	. . .	. . . .

Perijodinė sistėma. 1869 metais **Mendeliejev'as** ir tuo pačiu laiku **Lotar'as Meyer'is** paskelbė įdomius straipsnius ir nurodė, kaip reikia sutvarkyti sistėmoje po chloro einą elementai. Duotoji lentelė, kurioje atominiai svoriai išreikšti apytikriais skaičiais, nurodo tokį sutvarkymą kiek pakeistu pavidalu.

Svarbiausias skirtumas tarp lentelės ir sutvarkymo paprastomis oktavomis yra tas, kad trečioji, kaliu prasidedanti, eilė turi dvi oktavas, nuo kalio iki mangano ir nuo vario iki oromo, vadinamas **didžiuoju perijodu.** Valentingumai šiuo sutvarkymu labai gerai sutampa. Varis, paprastai, dvivalentis, bet sudaro taip pat eilę junginių, kuriuose jis būna ir vienavalentis. Geležis, kobaltas, nikelis ir platinos metalai negali būti priskiriami nei prie vienos oktavos ir stovi skyrium. Lentelėje abu pirmuoju **(mažuoju)** perijodu suskaidytu, nes litis ir natris panašesni į kalį, o likusieji šios eilės nariai teisingiau statyti viršum atitinkamų trečios eilės antros oktavos elementų.

Ketvirtasis (didysis) perijodas beveik pilnas. Jis prasideda stipriu, aktingu šarminiu metalu, rubidžiu, ir baigiasi halogenu, jodu. Valentingumo taisyklės griežtai laikosi visa eilė, ir, aplamai, elementai stovi tarp tų, į kuriuos jie panašiausi.

Penktas, šeštas ir septintas (didysis) perijodas nepilni, bet, remiantis atominių svorių valentingumo ir savybių žinojimu, galima žinomieji elementai patenkinamu būdu sutvarkyti.

Dviem atvejais reikalingas mažas nukrypimas nuo elementų sutvarkymo pagal didėjančius atominius svorius. Kobaltas stovi prieš nikelį, nes jis panašesnis į geležį. Teliuras ir jodas stovi tokia pat tvarka, kad jie būtų atitinkamai įstatyti į sieros ir halogenų grupes, kur jie priklauso pagal visą savo chemišką elgimąsi.

Bendrieji santykiai sistėmoje. Kiekvienoje oktavoje valentingumas deguonies atžvilgiu didėja, pradedant nuo vieneto ir baigiant septyniais, o valentingumas vandenilio atžvilgiu keturių paskutinių elementų (jei jie, aplamai, jungiasi su vandeniliu) mažėja, pradedant nuo 4 ir baigiant vienetu. Atominis tūris didėja iki kiekvieno (didžiojo arba mažojo) **perijodo** vidurio ir paskui vėl krinta iki pirmykščio dydžio. Kitos fiziškosios savybės eilėje kinta visai taisyklingai. Tačiau, fiziškųjų konstantų dydžiai su atitinkamais tolesniųjų eilių nariais tiksliai nesutampa. Jie nuolat kinta, kai mes žiūrime elementų žemyn kiek-

viename stačiame (vertikaliniame) stulpely. Taip antai, lyginamasis šarminių metalų svoris didėja nuo ličio (0,59) iki cezio (1,85). Toje pačioje eilėje lydymosi taškai krinta nuo ličio (180°) iki cezio (26,5°).

Iki šiolei dar nepasisekė rasti tikslaus matematiško betkokios savybės ir atominių svorių dydžių santykio; galima nustatyti tik bendro pobūdžio sąryšis. **Perijodinės sistėmos dėsnis**, kurio kiekinių pagrindų dar nėra, gali būti taip apibrėžtas: **visos elementų savybės yra perijodinės atominių jų svorių funkcijos.**

Lengva įrodyti, kad chemiškosios elementų savybės kinta visai tokiu pat būdu, kaip ir fiziškosios jų savybės. Kiekviena eilė prasideda nuo aktingojo teigiamojo elemento ir baigiasi aktingu neigiamuoju elementu. Šiose ribose nuolat kinta ir pasilikusiųjų elementų pobūdis. Stačiosiose eilėse metalinis pobūdis, žiūrint iš viršaus žemyn, didėja (pirmosiose grupėse) arba **yra tas pats; nemetalinis** — **mažėja (pastarosiose stačiosiose grupėse).** (Palyg. 308 pusl.).

Pirmoje gulsčioje (horizontalinėje) **eilėje** pirmasis metalojidas yra boras, antroje eilėje — silicis. Trečioje eilėje kiek sunkiau klausimas išsprendžiamas. Titanas, vanadis ir germanis, paprastai, laikomi metalais. Selenas be abejo priklauso prie metalojidų, arsenas elgiasi visai taip, kaip metalojidas. Ketvirtoje eilėje pirmu metalojidu, paprastai, laikomas teliuras. Tokiu būdu, visi metalojidai atskiriami nuo metalų lentelėse nurodytu zikzago (vingio) pavidalo brūkšniu (linija).

Patiekiame dar vieną lentelę, taip pat paremtą Mendeliejev'o sistėma, tik daug sutrumpintą. Vienintelis skirtumas tarp šios ir pirmutinės lentelės yra tas, kad čia dvi kiekvieno didžiojo perijodo oktavos sustatytos viena po antros. Geležies, paladžio ir platinos grupės, kurių kiekviena susideda iš trijų elementų, sujungtos į atskirą grupę dešinėj pusėj. Pilnumo dėliai kairėj lentelės pusėj sustatytos neseniai surastos retosios dujos, kurios yra sudedamosios oro dalys. Kadangi jos jokių junginių nesudaro, tai jų valentingumas yra nulis. Vandenilis yra vienintelis elementas, kurio vieta lentelėje dar neišspręsta. Taip pat praleisti II lentelėje kaikurie retieji elementai, nes jie sustatyti į letnelę labai keblu. Valentingumas matyti iš bendrų kiekvienos eilės antraštės formulų.

Argonas ir kalis stovi priešinga tvarka (žiūr. 314 pusl.).

Perijodinės sistėmos taikinimai. Šioji sistėma, svarbiausiai, ketveriopai taikoma:

1. Ji įgalina iš anksto nustatyti naujų elementų savybes.
2. Teikia didžiąją elementų klasifikaciją, kurioje taip sutvarkyti elementai, kad aiškūs fiziškų ir chemiškų pačių elementų ir jų junginių savybių santykiai.
3. Iš jos galime spręsti apie tikslius atominius kaikurių elementų svorius, kai yra žinomi ekvivalentiniai svoriai, bet nenustatytas atominis elemento svoris.
4. Teikia naujų problėmų tyrinėti.

Naujų elementų pranašavimas. Mendeliejev'as (1871) susidomėjo spraga, buvusia tada tarp kalcio (40) ir titano (48). Jis iš anksto nusakė, kad šiai vietai priklausąs elementas turi turėti atominį svorį 44 ir turi būti trivalentis. Remdamasis greta esančių elementų prigimtimi, jis nustatė daugelį fiziškų ir chemiškų nežinomojo elemento ir jo junginių savybių. Jis šį elementą pavadino ekaboru (sankr. — êka — vienas). 1879 metais Nilson'as surado **skandį** (44), ir šis elementas savo savybėmis visai atitiko ekaborą.

Tame pačiame straipsnyje Mendeliejev'as aprašė du kitu elementu, kuriuodu tuomet taip pat dar nebuvo žinomu. Jie turėjo užimti spragas tarp cinko ir arseno ir buvo pavadinti ekaaliuminiu ir ekasiliciu. 1875 metais **Lecocq de Boisbaudran'as** surado galį, o 1888 metais Winkler'is—germanį, ir jais šiedvi spragi buvo užkištos. Buvo aprašyti dar ir kiti galimieji elementai, kaip antai ekamanganas ir ekastibis, bet jie iki šiolei dar nesurasti.

Perijodinės sistėmos taikinimas atominiams svoriams nustatyti. Atominiai svoriai kaikuriais atvejais buvo nustatyti perijodinės sistėmos pagelba. Pav., atominiu urano svoriu buvo laikoma 120, kol buvo pastebėta, kad arti stibio (120) nėra laisvos vietos. Bet, priėmus uranui atominį svorį 240 (dabar 238,2) jis galima buvo nustatyti tos eilės apačioje, nes į jos elementus jis panašiausias. Ekvivalentinis indžio svoris lygus 38 ir, kadangi šis elementas buvo laikomas dvivalenčiu, tai jam buvo skirtas atominis svoris 76. Bet indis turi griežtai metalines savybes, ir dėl to jis negali būti sistėmoje šalia arseno (75). Būdamas trivalentis elementas ir turėdamas atominį svorį 115, jis užėmė vietą tarp kadmio ir alavo, ir vėlesni tyrinėjimai šį

dydį visai patvirtino. Berilis, turėdamas ekvivalentinį svorį 4,5, yra tiek panašus į aliuminį, kad jį, kaip ir paprastąjį, laikė trivalenčiu ir jam skyrė atominį svorį 13,5. Bet, pirmajame perijode buvo spraga tik tarp ličio (7) ir boro (11), tad tolimesniais tyrinėjimais buvo įrodyta, jog berilis tikslingiausiai gali šią spragą užkišti atominiu svoriu 9. Paskiausiuoju laiku buvo surastas radijas, kuris turi ekvivalentinį svorį 113 ir yra panašus į barį. Jei jis, kaip ir baris, yra dvivalentis, tai jis turi užimti vietą paskutinėje eilėje po šio elemento.

Perijodinė sistėma žadina prie naujų tyrinėjimų. Perijodinė sistėma turėjo didelę reikšmę neorganinės chemijos tyrinėjimo darbų eigai ir dažnai betarpiškai ragino prie naujų darbų. Pav., seniau platinos grupės metalai buvo sutvarkyti pagal atominius jų svorius tokia tvarka: Jr (197), Pt (198), Os (109), nors reikėjo laukti, kad osmis dėl savo panašumo į geležį ir rutenį užims pirmą vietą. Dėl tos pačios priežasties būtų tinkamiausia, kad platina užimtų vietą šalia paladžio. To dėliai **Seubert'as** patikrino atominius šių elementų svorius ir iš tikrųjų surado, kad senieji dydžiai buvo netikslūs. Jis gavo Os — 191, Jr — 193, Pt — 195.

Iš pradžių, kai sistėma buvo vos tesustatyta, atominiu teliuro svoriu buvo laikomas dydis 128 ir buvo tikimasi patikrinus gauti dydį, mažesnį už atominį jodo svorį (tada 127, dabar 126,92). Šis uždavinys pasirodė esąs nepaprastai sunkus, ir šiam dalykui buvo atlikta įvairiais būdais visa eilė labai rūpestingų tyrinėjimų. Galima spėti, kad tikrasis atominio teliuro svorio dydis yra netoli 127,5 ir, vadinasi, yra kiek didesnis už atominį jodo svorį.

Nors švinas pateko į ketvirtąją stačiąją grupę, bet iš pradžių tebuvo žinomas tik vienas junginys PbO_2, kuriame jis be abejo buvo keturiavalentis. Buvo ieškoma keturiavalenčio švino druskų ir greit surastas tetrachloridas ($PbCl_4$), tetraacetatas ir daugelis kitų. Osmio tetraoksidas (OsO_4) ir panašaus rutenio junginio buvimas verčia spėlioti, kad galima pagaminti ir kiti aštuntos aštuoniavalenčio metalo grupės elementų junginiai. Vario, sidabro ir aukso sustatymas į vieną eilę su šarminiais metalais dabartiniu laiku nėra visiškai tinkamas; tolimesnis tyrinėjimas dar turi tai patvirtinti.

Netinkamas retųjų žemės ir atskirų kitų elementų sutvarkymas šioje sistėmoje vertė atlikti daug bandymų, kuriais buvo stengiamasi elementus taip sutvarkyti, kad šių netobūlumų būtų išvengta. Tenka paminėti tik svarbūs **A. Werner'io ir Stoney'o** sutvarkymai. Elektros spinduliavimų, katodų bei vamzdžių spindulių ir radijoaktingųjų elementų tyrinėjimai suteikia žymią pažangą mūsų pažiūroms į materijos ir atomų struktūrą. (Apie tai žiūrėk XLI skyriaus).

Perijodinė sistėma — pagrindas elementų suskirstymui. Išnagrinėję halogenų ir sieros grupes (septintoji ir šeštoji stačiosios eilės) svarstysime azotą ir fosforą (penktoje stačiojoje). Prie šios grupės (būrio) priklauso azotas, fosforas, arsenas, stibis ir bismutas; tai yra pirmoji grupė, susidedanti, iš dalies, iš nemetalinių elementų ir, iš dalies, iš metalinių. Iš ketvirtosios eilės iš pradžių svarstysime anglį ir silicilį, o iš trečiosios — borą; likusieji gi, daugiausia metaliniai elementai, bus svarstomi paskiau.

XXIII SKYRIUS.

Azotas ir jo vandenilio junginiai.

Pašalinus iš oro deguonį (132 pusl.), pasilieka dujos, kurių didžiausia dalis yra azotas (gesuonis). Kaip azotas buvo pirmą kartą surastas, labiausiai krito į akis jo indiferentiškumo savybės: jis nepalaiko nei degimo, nei kvėpavimo. Dėl šios pastarosios savybės jis buvo pavadintas **azotu** (graik. ἀ ζωή — be gyvenimo). Lotyniškasis jo pavadinimas yra „nitrogenium", nes jis yra svarbioji sudedamoji salietros KNO_3 (lotyniškai *nitrum*) dalis.

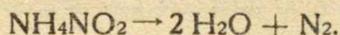
Chemiškosios šio elemento savybės. Kaikuriuose junginiuose azotas trivalentis, o kituose, ypač tokiuose, kurie turi deguonį ir kitus neigiamuosius elementus, jis penkiavalentis.

Daugelis azoto junginių nepaprastai aktingi ir tuo labai įsidėmėtini. Neorganinėje chemijoje mums tenka svarstyti amonijakas NH_3, azoto rūgštis HNO_3 ir keletas giminingų junginių. Organiškieji, azotingieji, junginiai labai gausūs ir turi labai pobūdingas savybes. Keletas jų, kaip antai nitroglicerinas (žiūrėk ten) ir medvilnės parakas, yra labai smarkiai sprogstančios medžiagos; kiti jų, kaip antai antipirinas, fiziologiškai labai veiklūs, dar kiti — anilinas ir jo dariniai — mums duoda gražius ir naudingus dažus.

Azotas gamtoje. Nepaisant to, kad be galo daug laisvo azoto yra ore, jo randama dar ir daugely junginių. Kalio ir natrio nitratų randam Indijoje ir Peroje. Naturalūs ekskrementai, ypač guano, turi didelius azoto junginių kiekius; tai kaip tik daugiausia ir teikia jiems vertės, kapo trąšoms. Azotas sudaro esminę sudedamąją augalų ir gyvulių dalį. Baltymai, turį tiek svarbos organizmui, turi vidutiniškai 15% sujungto azoto.

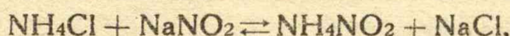
Gaminimas. Azoto, sumišusio bemaž su vienu nuošimčiu argono, galima lengvai gauti iš valyto oro, pašalinus iš jo deguonį. Tai galima įvykdyti, deginant fosforą oro atmosferoje arba leidžiant orą ant įkaitinto vario.

Jei norime turėti gryną azotą, be argono, tai turime jį pagaminti iš junginių. Paprasčiausiai jo gaunama, kaitinant amonio nitritą. Šis junginys laisvai skaidosi jau kiek padidintoje temperatūroje tokiomis lygtimis:



$$NH_4NO_2 \rightarrow 2\,H_2O + N_2.$$

Kadangi amonio nitritas sunku laikyti, tai jis pavaduojamas amonio druskos mišiniu su betkokia nitritinės rūgšties druska. Koncentruotuose amonio chlorido ir natrio nitrito tirpiniuose susidaro tokia pusiausvyra:



$$NH_4Cl + NaNO_2 \rightleftarrows NH_4NO_2 + NaCl,$$

čia susidaręs amonio nitritas augštesnėje temperatūroje skaidosi, išskirdamas azotą.

Azoto taip pat galima gaminti amonijako (NH_3) oksidacija arba azoto oksido (NO) redukcija. Pirmąjį leidžiant pro įkaitintą vario oksidą, antrąjį — pro įkaitintą varį.

Fiziškosios savybės. Azotas yra bespalvės, beskonės ir bekvapės dujos; tai jau pastebima iš oro savybių. Pakankamai atšaldžius, jis virsta bespalviu skysčiu, verdančiu -194^0 temperatūroj. Dar labiau šaldant, šis skystis virsta balta kieta medžiaga, kuri lydosi (tirpsta) -214^0 temperat. Litras gryno azoto sveria 1,2507 gr. Azoto tirpumas vandeny mažesnis už deguonies tirpumą: 100-te vandens tūrių tirpsta 1,6 jo tūrio.

Chemiškosios savybės. Iš azoto dujų tankumo nustatyta, kad jo molekula yra N_2.

Azotas betarpiškai jungiasi tik su keletu elementų. Paprastose temperatūrose jis beveik visai indiferentiškas. Leidžiant jį augštoje temperatūroje pro vamzdį ant ličio, kalcio, magnio arba boro, susidaro tam tikri chemiški junginiai, vadinamieji nitridai, kuriuose jis yra trivalentis. Šių junginių formulos yra Li_3N, Ca_3N_2 Mg_3N_2 ir BN. Azotas su deguonimi ir vandeniliu net ir aukštesnėje temperatūroje tereaguoja tik labai silpnai. Jeigu pro šiuos mišinius leisime indukcijos kibirkštis tarp platinos vielų, tai susidarys nedideli azoto oksidų arba amonijako NH_3 kiekiai. Dabartiniu laiku azotas su deguonimi

techniškai jungiamas elektros srove, o azotas su vandeniliu augštesnėse temperatūrose — katalizatorių pagalba. Laisvasis azotas indiferentiškas, be abejo, dėl to, kad jo molekulos (N_2) nepaprastai pastovios.

Tam tikros žemės bakterijos sugeba oro azotą jungti tiesiogiai, ir tai turi didelę reikšmę ūkiui. Augalai azoto gauna iš trąšų, azoto junginių arba iš panašios sudėties medžiagų, jau esančių dirvoje ir, iš dalies, iš amonio nitrito ir amonio nitrato, nukrintančių su lietumi žemėn iš oro. Prie pupinių šeimynos (**leguminosae**) priklausą augalai, kaip antai žirniai, pupos, dobilai ir t.t., ant savo šaknų turi gumbelius, kurie atsiranda nuo tam tikrų bakterijų. Šios bakterijos turi savybę imti įsiskverbusį į dirvą oro deguonį ir jį versti azoto junginiais. Tokiu būdu, sujungto azoto dirvoje aplink šaknis dažnai būna iki penkių nuošimčių. Šie junginiai ypačiai sudaro baltymus, kurie paskiau sunaudojami kitų augalų.

„Aktingoji azoto modifikacija surasta S t r u t t'o. Ji susidaro veikiant elektros iškrovimais gryną azotą mažuose spaudimuose. Jis čia, tur būt, skaidosi atomais. Atomams vėl besijungiant į molekulas, pasireiškia geltona šviesa. Aktingas azotas jau paprastoje kambario temperatūroje jungiasi su visa eile elementų.

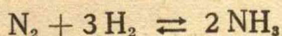
Azoto junginiai su vandeniliu. Labiausiai išsiplėtęs ir žinomas tokių junginių yra amonijakas NH_3, kuris buvo pirmiausia aprašytas P r i e s t l e y ' a u s (1774) ir pavadintas „šarminis oras". 1889 metais C u r t i u s surado hidraziną N_2H_4 ir 1890 metais azoto vandenilio rūkštį HN_3. Hidroksilaminas, kurį 1865 metais surado L o s s e n ' a s, chemiškai elgiasi panašiai, kaip amonijakas.

Amonijakas NH_3.

Amonijakas atsipalaiduoja pūvant gyvulių medžiagoms.

Gaminimas. 1. Nedideli amonijako kiekiai pasigamina iš elementų, leidžiant indukcines elektros kibirkštis pro azoto ir vandenilio mišinį (žiūrėk toliau).

2. Azotas ir vandenilis betarpiškai jungiasi, sudarydamas amonijaką. Ši reakcija eina į pusiausvyros stovį:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

(žiūrėk 165 pusl.), kuris kylant temperatūrai, susiardo ir NH_3 skaidosi greičiau, kaip jungiasi (žiūrėk 176 pusl.). Kadangi besi-

gaminant amonijakui, tūris labai mažėja, tai iš 4 dujų tūrių susidaro tik 2; taigi, spaudimo padidinimas palankus amonijako gaminimui (žiūrėk 173 pusl.). Taip antai, stechijometriškame mišiny susidaro pagal augščiau minėtas lygtis pusiausvyros stovy tokie amonijako kiekiai išreikšti dujų tūrio nuošimčiais:

Spaud mas atm.	Temperatūra			
	200°	400°	600°	1000°
1	15,3	0,44	0,05	0,004
30	67,6	10,7	1,4	0,13
100	80 6	25,1	4,5	0,44
200	85,8	36,3	8,2	0,87

Pusiausvyros nusistatymas įvyksta gana lėtai, tad ir, esat katalizatoriams, reikia dirbti augštesnėse temperatūrose, kad per laiko vienetą gautų praktiškai apčiuopiamus amonijako kiekius. Didelėje gamykloje 500° temperatūroj ir 200 atmosferų spaudime pagaminama bemaž 8% amonijako. Šiam tikslui vartojami katalizatoriai — geležies oksidas, urankarbidas, arba osmis. Šis amonijako gaminimo būdas yra išdirbtas Haber'io ir Le Rossignol'io, o Baden-Baden'o anilino ir sodos fabriko (Bosch'o) išvystytas net nuostabia didžiule pramone.

Šiuo būdu dabartiniu laiku Vokietijoje dviejuose milžiniškuose Oppau'o ir Leunos prie Merseburgo miesto fabrikuose gaminami labai dideli amonijako kiekiai. Amonijakas, didelėse bombose suspaustas skysčiu, siunčiamas prekybai arba tiesiog apdirbamas į druskas, amonio sulfatą, nitratą, chloridą ir karbonatą; be to, į azoto rūgštį (žiūrėk 326 pusl.) ir šlapalą. Abiejuose fabrikuose drauge kasdien pagaminama apie 1000 tonų NH_3. Likusis reikalingasis amonijakas gaminamas iš vandens dujų ir iš kalcio cijanamido.

Pagrindiniais bruožais šis gaminimo būdas taip atliekamas: generatorinės dujos (žiūrėk ten) ir vandens dujos, tam tikru santykiu sumaišytos su vandens garais, leidžiamos maždaug 500° temperatūroj ant katalizatoriaus; čia įvyksta tokia reakcija:

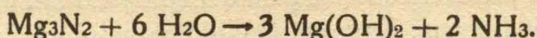


$$(2CO + 4N_2) + 5(CO + H_2) + 7H_2O = 7CO_2 + 4N_2 + 12H_2.$$

Generatorinės dujos. Vandens dujos.

Angliarūgštė pašalinama ištirpinant vandeny 200 atm. spaudimu, o likusios dujos, kurios susideda beveik iš gryno azoto ir vandenilio, atpalaiduojamos nuo paskutinių CO pėdsakų ir kitų priemaišų; tada leidžiamos į kontaktines krosnis.

3. Mangano arba kalcio nitridas (320 pusl.) suskaidomas vandeniu į amonijaką ir atitinkamą metalo hidroksidą:



$$Mg_3N_2 + 6\ H_2O \rightarrow 3\ Mg(OH)_2 + 2\ NH_3.$$

4. Keletas nitridų, kaip antai silicio nitridas, aliuminio nitridas, yra gavę tam tikrą reikšmę techniškam amonijako gaminimui, ypatingą reikšmę turi aliuminio nitridas, kuris gali būti lengvai gaunamas, kaitinant molžemį (Al_2O_3) ir anglį azoto srovėj maždaug 1600° temperat. (Serpek'as). Aliuminio nitridas suskaidomas vandeniu; čia gaunamas amonijakas ir vėl gaminamas aliuminio hidratas, kuris iš naujo verčiamas nitridu.

5. Stipriai šildant gyvulių medžiagas, ypač šlapalą, odą ir plunksnas, kurie susideda iš anglies, azoto, vandenilio ir deguonies, išsiskiria didelė azoto dalis amonijako pavidalu.

6. Anglis dažnai turi arti 2% sujungto azoto; pašildytas, be oro išskiria daug amonijako (sausa destiliacija). Visas pramonei reikalingas amonijako kiekis ikišiol buvo gaunamas pašaliniu produktu, sausai destiliuojant akmens anglį, pav. gaminant šviečiamąsias dujas arba koksą. Dujų mišinys iš pradžios leidžiama pro vandenį, kuriame derva (sakai, arba smala), iš dalies kondensuojasi, ir ištirpsta didžiausioji amonijako dalis. Šis **amonijako vanduo** šildomas su trupučiu gesintų kalkių, ir išsiskiriančios dujos leidžiamos pro praskiestą chloro vandenilio rūgštį arba sieros rūgštį, su kuria jos susijungia, gamindamos amonio chloridą arba amonio sulfatą. Prekybos produktas yra amonio sulfatas; Vokietijoj 1912 m. pagaminta 490.000 tonų, Anglijoj — 380.000 tonų; pasaulio produkcija siekė 1.330.000 tonų.

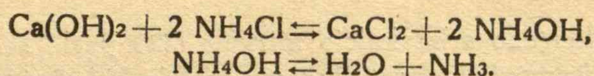
7. Kalcio karbidas CaC_2 pakaitintas, iki 800—1000°, prijungia azotą (Frank—Caro) ir gamina kalcio cijanamidą. CN_2Ca (ir anglis). Įdėtas mažas kiekis kalcio chlorido arba kalcio florido (lydymosi priemonė) šį gaminimąsi palengvina. Kalcio cijanamidas suskaidomas vandens garais:



$$CN_2Ca + 3\ H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\ NH_3.$$

Ši reakcija iš lėto vyksta ir dirvoje, ir todėl kalcio cijanamidu naudojamasi, kaip trąšomis.

Grynas amonijakas laboratorijoj gaminamas šildant mišinį iš gesintų kalkių ir kokios nors amonio druskos — su vandeniu arba be vandens:



$$Ca(OH)_2 + 2\ NH_4Cl \leftrightarrows CaCl_2 + 2\ NH_4OH,$$
$$NH_4OH \rightleftarrows H_2O + NH_3.$$

Šildant koncentruotą šių dujų tirpinį vandeny, jos išsiskiria taisyklinga srove. Kadangi šios dujos vandeny labai tirpsta, tai jos reikia rinkti ant gyvsidabrio arba apverstuose induose, iš kurių amonijakas, kaip lengvesnės dujos, išstumia orą. Amonijakui išvaduoti nuo drėgmės, leidžia jį pro gesintų kalkių pripildytą bokštą. Šiam tikslui negali būti vartojamas kalcio chloridas, nes amonijakas su juo jungiasi, gamindamas $CaCl_2 . 8NH_3$, savo savybėmis panašų į hidratą (72—75 pusl.).

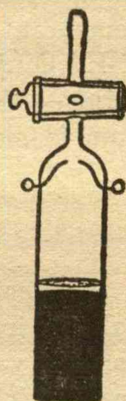
Fiziškosios savybės. Amonijakas yra bespalvės dujos, turinčios aštrų savotišką kvapą. Šių dujų G.M.V. sveria 17,29 gr.; tad jų tankumas didėlesnis negu pusė oro tankumo (palyg. 127 puslį). Skystas amonijakas verda — 34° temperat. ir 10° temperat. sudaro 6,5 atmosferos spaudimą. Kietame stovy būna bespalvis ir krištolinis lydosi — 77° temperat. Dujų pavidalo amonijakas labai tirpsta vandeny: vienas vandens tūris 0° temperatūros ištirpina 1148 tūrius amonijako, 764 tūrius — 16° temperat. ir 306 tūrius — 50° temperat. Vandeninis 35% tirpinys, prisotintas 15° temperat., parduodamas „koncentruotojo amonijako" vardu ir turi lyginamąjį svorį 0,882. Virinant galima visas ištirpintasis dujų kiekis iš tirpinio pašalinti.

Skystas amonijakas vartojamas šaldyti. Dujų pavidalo amonijakas spaudimu suskystinamas, o išsiskiriančioji šilima pašalinama aplink vamzdžius tekančiu šaltu vandeniu. Suskystintas amonijakas iš čia teka į kitą vamzdžių sistėmą, įdėtą į kalcio chlorido arba valgomosios druskos tirpinį; čia jis išgaruoja, ir dujos grįžta į kompresorių. Išgarinimo šilima 260 kalorijų 1 gramui, imama iš tirpinio ir paskui leidžiama į tas vietas, kurios reikia atšaldyti. Jei į atšaldytą iki — 8° temperat. druskos tirpinį įstatomi indai su grynu vandeniu, tai jis sušąla (dirbtinis ledas). Kaikuriais atvejais galima apsieiti ir be šaldančiojo mišinio; tada šaldoma betarpiškai skystu amonijaku.

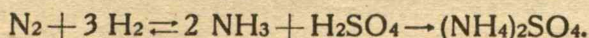
Chemiškosios savybės. Indukcinėmis kibirkštimis amonijakas skaidosi į azotą ir vandenilį. Tose pačiose sąlygose vyksta ir sudedamųjų dalių jungimasis.

Jei uždarysime sausą amonijaką vamzdyje ant gyvsidabrio ir perleisime kibirkštis tarp platinos vielų (86 pieš.), tai po kiek laiko tūris maždaug padvigubės, nes iš kiekvienų dviejų mole-

kulų amonijako susidaro keturios molekulos produktų ($N_2 + 3H_2$). Įlašinus dabar ant gyvsidabrio truputį sieros rūgšties, likusieji nesuskaidyto amonijako pėdsakai susijungs su rūgštimi ir bus iš dujų erdvės pašalinti. Pusiausvyra dabar bus suardyta, ir elektros iškrovimų įtaka amonijako gaminimosi procesas eis visą laiką priešinga kryptimi. Azotas ir vandenilis, galiausiai, visiškai susijungs, nes amonijakas jungiasi į amonio sulfatą:

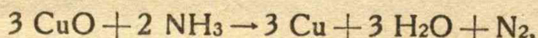


86 pieš.



$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4.$$

Jei amonijakas leidžiamas karštyje ant lengvai redukuojamų oksidų, pav. ant vario oksido, tai jis oksiduojasi į vandenį ir azotą:



$$3\,CuO + 2\,NH_3 \rightarrow 3\,Cu + 3\,H_2O + N_2,$$

grynam deguony amonijakas dega gamindamas tuos pačius produktus. Ore amonijakas nedega, nes šilima suvartojama ne tik jam suskaidyti, bet ir atmosferos azotui šildyti. To dėliai reakcijos šilimos neužtenka, kad amonijako ir oro mišinys tiek įkaistų, jog nuo tos temperatūros užsidegtų. Leidžiant amonijako ir oro mišinius šiltyje ant tinkamų katalizatorių, esant palankioms sąlygoms, galima daugiau kaip 80% amonijako sudeginti; degimas pagamins azoto oksidus, kurie lengvai gali būti paversti azoto rūgštimis (žiūrėk ten). Tokiu būdu dideli azoto rūgšties kiekiai gaminami iš sintetiško amonijako.

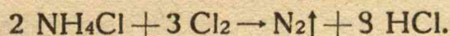
Leidžiant sausą amonijaką ant įkaitinto kalio arba natrio, pavaduojamas vienas vandenilio vienetas:



$$2\,K + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,KNH_2 + H_2,$$

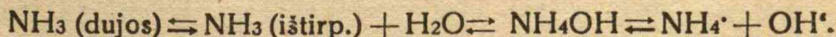
ir susidaro kieta medžiaga. Junginiai, turį grupę NH_2, vadinami amidais; šiuo atveju gautoji medžiaga vadinama **kalio amidu;** pavadavus Na — **natrio amidu.**

Chloras arba bromas jungiasi su amonijako vandeniliu, atpalaiduodami azotą. Šia reakcija galima naudotis azotui gaminti, jei tik bus išvengta chloro pertekliaus (žiūrėk toliau azoto chlorido). Chloras leidžiamas į amonio tirpinį:



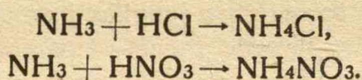
$$2\,NH_4Cl + 3\,Cl_2 \rightarrow N_2\uparrow + 8\,HCl.$$

Pobūdingiausia amonijako savybė — jungtis su vandeniu, gaminanat šarmą:



$$NH_3\,(\text{dujos}) \rightleftarrows NH_3\,(\text{ištirp.}) + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'.$$

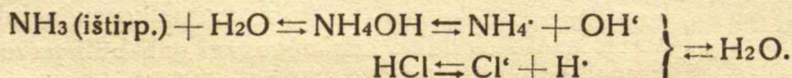
Didžiausioji amonijako dalis, paprastai, būna ištirpinta ir tik maža dalis sujungta su vandeniu. NH_4OH yra bespalvė, kieta medžiaga, kuri lydosi vienos atmosferos spaudimu, —79,3° temperat. Be to, žinomas metalų oksidus atitinkąs junginys $(NH_4)_2O$. Jis taip pat pastovus tik žemose temperatūrose (žemiau — 70°). Dujų pavidalo amonijakas jungiasi su rūgštimis, gamindamas druskas, kurios tirpiny stipriai disocijuoja jonais;



$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl,$$
$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3.$$

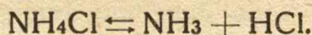
Amonio junginiai. Grupė NH_4 turi metalinį pobūdį (charakterį) ir sudaro šarme NH_4OH ir visoj eilėj druskų teigiamąjį joną: jis vadinamas **amoniu.** Amonis daugeliu savo savybių artimai giminingas kalio ir natrio metalams (žiūrėk ten), ypačiai kaliui.

Nors amonio hidroksidas daug mažiau jonizuotas negu kalio šarmas, tačiau raudonas lakmus juo labai lengvai nusidažo mėlynai. Normaliame tirpiny bemaž 0,4% amonijako disocijuota amonio jonais NH_4. Jei į tirpinį įdedama rūgšties, tai hidroksilo jonai suvartojami, ir pusiausvyros pasistumia. Galutinė išdava (rezultatas) ta pati, kaip ir su betkokiu kitu šarmu:



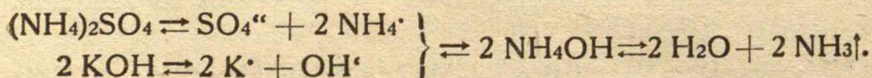
$$\left.\begin{array}{r} NH_3(\text{ištirp.}) + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH' \\ HCl \rightleftarrows Cl' + H^{\cdot} \end{array}\right\} \rightleftarrows H_2O.$$

Stipriai pakaitintos, visos amonio druskos susiskaido, paprastai (esama ir išimčių) į amonijaką ir rūgštis. Jei rūgštis laki, tai druska visiškai nyksta, ir jei ji čia nesiskaido, tai, atšalus garams, ji vėl jungiasi su amonijaku:



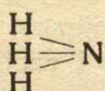
$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl.$$

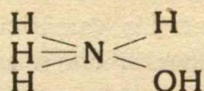
Šis elgimasis skiria amonio druskas nuo tirpingų metalų druskų. Amonio chlorido (salmijako) vartojimas **lituoti** surištas su šios druskos disocijavimu karštu metalu; chloro vandenilis lituojamąjį metalą nuvalo nuo oksidų sluogsnio, dengiančio jo paviršių. Amonio druskas ir jų tirpinius **pažįstame** iš to, nes, pakaitinus su kokiu nors šarmu, pasireiškia amonijako kvapas:

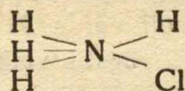


$$\left.\begin{array}{r} (NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows SO_4'' + 2\,NH_4^{\cdot} \\ 2\,KOH \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + OH' \end{array}\right\} \rightleftarrows 2\,NH_4OH \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,NH_3\uparrow.$$

Amonijake azotas trivalentis, o druskose jis, matyti, yra penkiavalentis:



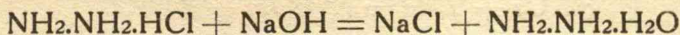




Hidrazinas, azoto vandenilio rūgštis, hidroksilaminas.

Hidrazinas N_2H_4. Hidrazinas paprasčiausiai gaminamas **Raschig'o** būdu iš amonijako ir hipochlorito: $NaOCl + NH_3 = NH_2Cl + NaOH$; $NH_2Cl + NH_3 = NH_2.NH_2.HCl$. Iš pradžių pasigamināas amino monochloridas yra intensyviai kvepiąs junginys. Jis skaidosi: $3\,NH_2Cl \rightarrow N_2 + NH_3 + 3\,HCl$. Susiskaidymo nuostoliams išvengti imamas didelis amonijako perteklius, kad galėtų greitai pasigaminti hidrazinas. Molis ir kitos medžiagos išėjimo kiekį padidiną. Hidrazinas arba jo gaminiai gaunami, redukuojant įvairius azotingus (azoto turinčius) neorganiškus ir organiškus junginius.

Iš hidrozino druskų gaunamas, destiliuojant su koncentruotu natrio šarmu, hidrazino hidratas:



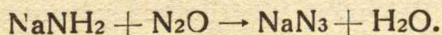
$$NH_2.NH_2.HCl + NaOH = NaCl + NH_2.NH_2.H_2O$$

aliejaus pavidalo skystis, verdąs 118,5° ir užšaląs — 40° temperatūrose. Destiliuojant hidratą bario oksidu arba kietu natrio hidroksidu — vandenį sugeriančiomis medžiagomis — gaunamas laisvasis hidrazinas. Šis pastarasis lydosi 1,4° ir verda 113,5° temperatūromis.

Jo tirpinys vandeny reaguoja šarmiškai, ir neitralizuojant susidaro druskos.

Hidrazinas yra stiprus redukuotojas, jis atskiria iš taurių-jų metalų druskų (pav. sidabro, vario) metalus.

Azoto vandenilio rūgštis HN_3. Leidžiant azoto pusdeginį (žiūrėk ten) 200° tempr. ant natrio amido, susidaro vanduo ir natrio acidas:



$$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O.$$

Vanduo suskaido dar vieną natrio amido molekulą:



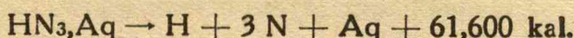
$$NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3.$$

Praskiestas laisvosios rūgšties tirpinys geriausiai gaunamas destiliuojant natrio druską praskiesta sieros rūgštimi. Šios rūgšties tirpinys taip pat galima gauti, supylus šaltus hidrazino hidrato ir nitritinės rūgšties (žiūrėk ten) tirpinius:



$$OH + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 3\,H_2O.$$

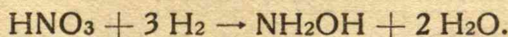
Pirmą kartą šią rūgštį gavo Kurcijus (Curtius) iš organiškų azoto junginių. Kartotina tirpinio destiliacija gaunama grynoji rūgštis. Pastaroji verda 37° temperat. Šis gaminimas pavojingas, nes grynoji rūgštis smarkiai sprogsta; čia ji susiskaido į azotą ir vandenilį, išskirdama šilimą:



$$HN_3,Aq \rightarrow H + 3\,N + Aq + 61{,}600 \text{ kal.}$$

Azoto vandenilio rūgštis stiprėlesnė ir daugiau disocijuota negu acto rūgštis. Teigiamieji metalai, kaip antai magnis, išstumia vandenilį iš rūgšties tirpinio. Tiek chloridai, tiek ir švino, sidabro, vienavalenčio gyvsidabrio acidai menkai tetirpsta. Visi acidai stipriau ar silpniau sprogsta. Švino acidas vartojamas sprogstamųjų medžiagų technikoj (pirotechnikoj) uždegamuoju degikliu (Initialzünder) sprogstamajam gyvsidabriui (Knallquecksilber) pavaduoti.

Hidroksilaminas NH_2OH. Praskiesta azoto rūgštis, iš dalies, redukuojama į hidroksilaminą vandeniliu in statu nascendi, kuris susidaro, veikiant kaikuriems metalams (pav. alavui) rūgštį arba ją elektrizuojant:



$$HNO_3 + 3\,H_2 \rightarrow NH_2OH + 2\,H_2O.$$

Azoto rūgšties redukcija eina, iš dalies, toliau iki amonijako. Nitritų redukcija sulfitine rūgštimi duoda tam tikrose sąlygose hidroksilamino gaminius (derivatus), hidroksilamino disulfono rūgštį, iš kurios gali būti lengvai pagamintas hidroksilaminas.

Tiek amonijakas, tiek ir hidroksilaminas gamina druskas. Druskos rūgšties hidroksilaminas yra balta, krištolinė medžiaga.

Destiliuojant druskos rūgšties druską su bevandeniu šarmu sumažintu spaudimu, persivaro hidroksilaminas. Jis yra balta, kieta medžiaga, lydantisi 33° ir verdanti 58° temperatūrose, esant 22 mm. spaudimui. Žemiau lydymosi temperatūros (bemaž 15°), jis pradeda skaidytis, ir 130° sprogsta. Hidroksilaminas — stiprus redukuotojas; pav., sidabro nitrato tirpinys jo redukuojamas į sidabrą. Bet esant tam tikroms sąlygoms, jis yra ir oksiduotojas (redukuojamas į amonijaką geležies (2) hidroksidu).

Aktingasis vandenilis. Vandenilio dujos tik augštose temperatūrose stiprus redukuotojas (palyg. 63 pusl.). Priešingai, platinos arba paladžio absorbuotas vandenilis jau šaltyje redukuoja daugelį medžiagų, nors platina ir paladis patys šiame redukcijos procese nedalyvauja. Jie veikia, kaip katalizatoriai arba kon-

taktinės medžiagos; jų įtaka vandenilis daug aktingesnis. Panašiu būdu, elektrolizuojant praskiestą rūgštį atsipalaiduojąs vandenilis, redukuoja medžiagas, kurios skystyje arti katodo ištirpintos arba suspenduotos; redukuojančioji jėga nevienoda ir pareina nuo medžiagos (platinos, anglies ir t. t.), iš kurios katodas padarytas. Vandenilis, išsiskiriąs, tirpinant praskiestomis rūgštimis cinką, alavą ir kitus metalus betarpiškai arti metalo veikia labai redukuojamai. Jau esame matę, azoto rūgštis redukuojama į hidroksilaminą, kai mes ją maišome su vandenilį išskiriančiomis medžiagomis. Bet jei vandenilį leidžiame iš Kipp'o aparato arba iš elektrolizinės baterijos į kitą indą, tai jis visai neveikia ir azoto rūgšties neredukuoja. **Aktingasis** vandenilis yra vadinamasis vandenilis **susidarymo stovy** (in statu nascendi), nes didesnę redukcijos jėgą jis dažniausiai ir turi susidarymo akimirksniu.

Azoto halogenų junginiai. Veikiant chloro pertekliumi koncentruotą amonio chlorido tirpinį, susidaro aliejaus pavidalo skysčio lašai — azoto chloridas:



$$3\,Cl_2 + NH_4Cl \rightarrow NCl_3 + 4\,HCl.$$

Šis junginys yra baisiai sprogstanti medžiaga; jis sprogdamas susiskaido sudedamosiomis savo dalimis, išskirdamas labai daug šilimos (41900 kal.).

Iš amonijako ir jodo susidaro, matyti, įvairūs junginiai. Jei į amonijako tirpinį įdėsime jodo tirpinio kalio jodide, tai susidarys rusvų nuosėdų, kurios, matyti, turės sudėtį $N_2H_3J_3$; jos vadinamos azoto jodidu. Jodidas galima liesti tik drėgnam stovy; sausam — net plunksna paliestas smarkiai sprogsta, susiskaidydamas sudedamosiomis savo dalimis.

Pratimai.

1. Gaminant azotą iš drėgno oro, deguoniui pašalinti imamas varis; dėl ko nevartojama geležis, nors ji pigesnė (320 pusl.)?

2. Kiek gramų vandens galima atšaldyti 0° temperat., išgarinant 50 gramų skysto amonijako (324 pusl.)?

3. Kiek gramų amonijako yra 1-ame litre „koncentruoto amonijako" (323 pusl.)?

4. Kokiais jonais skaidosi hidrazino hidratas (327 pusl.)? **Išreikškite formulomis šio šarmo neitralizaciją sieros rūgštimi.**

XXIV SKYRIUS.

Atmosfera. Helio grupė.

Sudedamosios atmosferos dalys. Iš sudedamųjų oro dalių pirmasis buvo surastas ir ištirtas deguonis. Oksiduojančiuosi metalu arba kokios nors medžiagos degimu pašalinus iš oro deguonį, pasilieka dujos, užimančios bemaž keturias penktąsias pirmykščio tūrio. Didžiausiąją dalį pasilikusių dujų sudaro azotas. Bet jis turi mažą kiekį indiferentinių dujų, iš kurių daugiausia argono. Tiksliau ištyrus orą, jame randama ir kintami kiekiai anglio dijoksido, vandens garų ir amonio nitrato. Miestų apylinkėse ore, be to, esama sieros dijoksido, chloro vandenilio, sieros vandenilio ir kitų atsitiktinių sudedamųjų dalių. Tokiu būdu, ore turime skirti tris medžiagų grupes. Prie pirmosos grupės priklauso tos medžiagos, kurių kiekis beveik pastovus, būtent: deguonis, azotas ir argonas; antrosios grupės medžiagų užtinkama visur ore, bet labai nepastovūs kiekiai; prie trečiosios grupės priklausančios medžiagos atsitiktinės. Galiausiai, svarbia sudedamąja oro dalimi tenka dar laikyti dulkės, kurių buvimas galima įrodyti, leidžiant šviesos kuokštą tamsios erdvės oru.

Sudedamosios dalys, kurių kiekis pastovus. Oro deguonies kiekio nustatymas fosforo degimu ir likusių dujų matavimu nėra tikslus. Geriau paimti didelis kiekis fosforo plonų lazdelių pavidalu. Tuomet gaunamas didelis paviršius, ir deguonies absorbcija įvyksta trumpu laiku. Šis metodas gana tikslus. Kitas būdas toks: leidžiama grynas oras ant įkaitinto vario ir matuojamas likusiojo azoto ir argono tūris: iš svorio padidėjimo, kuris įvyko dėl vario oksido susidarymo, sužinomas ore buvusio deguonies svoris. Orui analizuoti galime naudotis dar ir kitu būdu, kuris, aplamai, dažnai vartojamas dujų analizui. Išmatuotas oro tūris sumaišomas su vandenilio pertekliumi, apskaitomas mišinio tūris

ir susproginamas elektros kibirkštimi. Šiam tikslui galima naudotis 45 pieš. (76 pusl.) atvaizduotu prietaisu. Sprogus susidarę vandens garai kondensuojasi. Dujų tūrio sumažėjimas mums rodys dujų tūrį, dingusį sprogimo laiku: vieną jo trečdalį sudaro deguonis, o du trečdaliu — vandenilis (palyg. 75 pusl.). Pav., jei tūrio sumažėjimas lygus 25 cm^3., tai žinome, kad deguonies tūris, kuris yra buvęs išmatuotajame oro tūryje, sudaro trečdalį to dydžio, t. y. 8,3 cm^3.

Kiekinis deguonies santykis su likusiosiomis dujomis beveik vienodas tiek rūdynuose, tiek kalnų viršūnėse ir jūros paviršiuje; pastebimi tik nežymūs nukrypimai. Nuošimtinis deguonies tūris sausame ore svyruoja tarp 20,26% ir 21%; pastarasis skaičius — normalios oro sudėties.

Jei likusiosios dujos lėtai leidžiamos pro įkaitintą, magnio pripildytą, vamzdį, tai **azotas jungiasi** su metalu, gamindamas kietą nitridą (321 pusl.), ir iš kiekvieno litro pasilieka tik bemaž 10 cm^3. Ši liekana yra argonas, kurio 1/100 tūrio dalis yra priemaišos kitų, prie tos pačios grupės priklausančių, dujų (žiūrėk toliau). Kaip matome iš tikslių tūrio matavimų, sausame ore yra 78,06% azoto ir 0,94% — argono.

Galimas dalykas, kad vandenilio pėdsakai taip pat yra pastovi sudedamoji oro dalis.

Sudedamosios dalys, kurių kiekis nepastovus. Grynas atmosferos oras turi 3 dalis **anglio dijoksido** 10-je tūkstančių oro dalių. Miesto oras turi tame pačiame tūryje nuo 6 iki 7 dalių, o gyvenamuosiuose namuose su menku vėdinimu (ventiliacija) anglio dijoksido ore kiekis gali siekti iki 50 dalių.

Paprasčiausias būdas anglio dijoksidui ore įrodyti yra jo reakcija su bario hidroksido tirpiniu. Po trumpo laiko tirpinio paviršiuje susidaro bario karbonato sluogsnis; šis chemiškas procesas išreiškiamas tokiomis lygtimis:



$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Šia reakcija taip pat galima naudotis anglio dijoksido kiekiui nustatyti. Išmatuotas oro tūris lėtai leidžiamas pro išmatuotą žinomos koncentracijos barito vandens (bario hidroksido tirpinys) kiekį, o likusysis bario hidroksido kiekis nustatomas titruojant (258 pusl.).

Šaltiniai, iš kurių atsiranda oro anglio dijoksido, labai gausūs. Jo pasigamina, pūvant augalų ir gyvulių medžiagoms,

kuriose anglis oksiduojamas į anglio dijoksidą, ypač mažųjų augalų organizmų įtaka. Be to, jis gaminasi, degant angliui ir malkoms, ir išsiskiria, gyvuliams kvėpuojant. Šių procesų dėka anglio dijoksido tūris ore turėtų, naturališkai kad ir lėtai, nuolat didėti, jei jis (CO_2) nebūtų nuolat augalų vartojamas (žiūrėk skyr. XXVII). Kadangi anglio dijoksido susidarymo ir suvartojimo procesai beveik lygūs, tat nėra pagrindo spėti, kad jo kiekis ore žymiai kistų.

Vandens garų tūris ore nuolat svyruoja. Jis įvairiose vietose didėja nuo gamtinių vandens garavimo kiekių, ypač, esant šiltam orui; mažėja, kai vietos atvėsta ir vandens garai, susijungę į lašelius, krinta rūko ar lietaus pavidalu. Dažnai tenka girdėti apie „sunkų" drėgną orą; šis išsitarimas visai neatitinka tikrenybės. Berometras, kuris, esant tokiam orui, krinta, rodo, kad oro spaudimas pasidaro mažesnis. Drėgnas oras turi būti lengvesnis už sausą, nes jame tam tikras kiekis vandens molekulų, turėdamas molekulinį svorį 18, pavaduoja lygų skaičių (palyg. 125 pusl.) azoto ir deguonies molekulų, kurių reliatyvūs svoriai atitinkamai yra 28 ir 32. Taigi, rezultate lyginamasis oro svoris sumažėja. Tiksliausias būdas vandens garų kiekiui nustatyti duotajame oro tūryje toks: oras lėtai perleidžiamas pro kalcio chlorido arba fosforo rūgšties anhidrido (36 pieš., 57 pusl.) pripildytus vamzdžius; pripildytų vamzdžių svorio padidėjimas rodo drėgmės kiekį, kurį sugėrė iš duotojo oro tūrio.

Amonio nitrato pasigamina iš azoto rūgšties ir amonijako. Jis yra gyvulių medžiagų puvimo produktas (322 pusl.); azoto rūgšties pasigamina jungiantis azotui su deguonimi, elektros išsikrovimo (žaibo) įtaka. Iš pradžios susidaro azoto tetraoksidas, kuris, susijungęs su vandeniu, virsta azoto rūgštimi.

Dulkės kinta, pareinamai nuo vietos, kiekio (kiekybės) ir kokio (kokybės) atžvilgiu. Jos, iš dalies, organiškosios kilmės. Laukų ore jų prigimtis pareina nuo vyraujančių sudedamųjų dirvos dalių, o dirbtuvėse — susideda iš smulkių stiklo, geležies, cemento ir kitų medžiagų dalelių. Organiškosios dulkės susideda iš dviejų rūšių: negyvųjų ir gyvųjų. Prie pirmųjų priklauso anglio dulkės, gatvės išmatos, smulkūs medvilnės, linų, šieno ir kitko plaušai. Gyvosios dulkių dalys susideda iš žiedų dulkių, grybų sporų ir kitų augalų, infuzorijų, gemalų ir

bakterijų. Tokių gemalų buvimas ore galima įrodyti tuo faktu, kad valgomuosiuose skysčiuose, kurie paliekami ore, kad ir labai trumpam laikui, tuojau susidaro bakterijų naujokynai (kolonijos) ir prasideda puvimas. Kaikurie šių gemalų kartais būna ligų priežastis, kai jie patenka į kūną ypač pro žaizdas ir pjūvius. Šiems organizmams sunaikinti arba jų vystymuisi trukdyti vartojamos antiseptiškos priemonės, kaip antai fenolas (karbolio rūgštis), gyvsidabrio chloridas (sublimatas), vandenilio peroksidas ir kitos medžiagos.

Orui apvalyti nuo dulkių, jis leidžiamas pro platų, vatos pridėtą vamzdį, o paskui į kolbas, iš kurių jis išstumia dulkėmis užterštą orą. A i t k e n 'a s yra įrodęs, kad šis nuo dulkių apvalytas oras skiriasi nuo paprastojo oro drėgmės atžvilgiu.

Jei drėgnas oras tik tiek atšaldomas, kad jis dar turi daugiau vandens garų, negu gali turėti duotąja temperatūra, tai drėgmės perteklius nusėda. Tai, paprastai, įvyksta susidarymu gausybės smulkių vandens lašelių, kurie ir sudaro rūkus. Be dulkių oras šios savybės neturi. Prisotinus tokį orą vandens garais ir paskui atšaldžius, nesusidaro jokių rūko pėdsakų. Drėgmės perteklius iš lėto nusėda ant indo sienelių, bet rūko nesusidaro. Atrodo, tarsi, dulkių dalelės sudaro branduolius, aplink kuriuos susirenka vanduo. Dulkių nėsant, laisvos neigiamosios elektros dalelės (neigiamieji elektronai) sudaro branduolius. Kai ir tų nėra, drėgmė paprastu būdu nenusėda. Taigi, rūkai ir lietus negalėtų susidaryti, jei ore nebūtų dulkių.

Ore esančių branduolių skaičių galime apytikriai nustatyti, jei praskiesime orą apvalytu nuo dulkių oru ir sužadinsime mišinyje rūkų susidarymą; tada mikroskopu nustatysime nusėdančiųjų dalelių skaičių. Lietus šių dalelių skaičių žymiai sumažina, o kvėpavimas ir degimas — padidina. Šiuo aiškinamas dažnas rūkų buvimas miestuose.

	Branduolių skaič. 1-me cm^3.
Erdvėj, lietingu oru . . .	32.000
Erdvėj, gražiu oru	130.000
Kambario oras	1.860.000
Kambario oras arti lubų . .	5.420.000
Oras virš Bunzeno liepsnos .	30.000.000

Oras yra mišinys. Svarbiausios sudedamosios oro dalys buvo visiškai ištirtos tik aštuonioliktojo amžiaus pabaigoje, taigi, suprantama, dėl ko jis ilgą laiką buvo laikomas elementu. Bet daugelis faktų rodo, kad oras yra mišinys, o ne chemiškas junginys.

1. Jei sumaišysime deguonį ir azotą tinkamais santykiais, tai gausime dujas, kurios kiekvienu atžvilgiu tolygios orui; maišant nepastebima nei šilimos sugeriant (absorbuojant), nei jos išsiskiriant, o tai atsitiktų, įvykus čia chemiškam susijungimui.

2. Deguonies ir azoto tūrių santykis nėra išreikštas paprastais skaičiais, kaip santykiai, kuriuos matome chemiškam junginy. Šis santykis 4 : 1 artimas, bet netikslus. Be to, tas santykis, kaip esame matę, nėra pastovus.

3. Oro sudėtis kinta, o apibrėžtų chemiškų junginių sudėtis visada esti vienoda. Reliatyvūs sudedamųjų oro dalių svoriai nėra atominių svorių sveiki kartotiniai.

4. Fiziškosios chemiškojo junginio savybės skiriasi nuo sudedamųjų jo dalių savybių. Pav., tarp kokio nors dujų pavidalo junginio ir sudedamųjų jo dalių šviesos lūžimų savybių nėra paprasto santykio. Oro gi šviesos lūžimas galima išskaičiuoti iš sudedamųjų jo dalių šviesos lūžimo dydžių sumos. Toks pat santykis tinka visoms paprastosioms fiziškoms savybėms. Pav., azotas ir deguonis tirpsta vandeny, nepareidami vienas nuo antro santykiu, atitinkančiu jų tirpumus ir parcijalinius spaudimus (96 pusl.). Jei oras būtų chemiškas junginys, tai jis tirptų, kaip vienas, ir reliatyvūs sudedamųjų jo dalių santykiai tirpimo procese nekistų.

Oro sudėtis. Oras, būdamas laisvas nuo anglio dijoksido ir vandens, susideda iš 78,06% azoto, 21,00% deguonies ir 0,94% argono tūrio atžvilgiu. Sausame ore vidutiniškai yra 0,03% anglio dijoksido.

Graham'as patiekė tokią schėmą, kuri šiuos santykius daro aiškesnius. Įsivaizduokime, kad sudedamosios oro dalys viena nuo kitos atskirtos ir sutvarkytos viena po kitos pagal lyginamuosius jų svorius, tad gautume štai kokius sluogsnius: ant žemės paviršiaus 12 cm. storumo vandens sluogsnis, ant jo 4 mtr. anglio dijoksido, ant anglio dijoksido 1,6 klm. deguonies ir viršuj bemaž 6,4 klm. azoto sluogsnis. Be to, spėjama, kad šios dujos yra taip suspaustos, kad jos visur turi tą patį tankumą. Suradę argoną, turėjo šią schėmą papildyti — tarp anglio

dijoksido ir deguonies įterpti bemaž 54 mtr. storumo argono sluogsnį.

Oras ir sveikata. Žmogui oro sudėtis turi ypatingą reikšmę, nes mūsų gyvenimas pareina nuo įkvėpuojamo deguonies. Kiekvienu kvėpavimu mes įtraukiame į savo plaučius apie pusę litro oro, arba per valandą bemaž pusę kūbinio metro. Įkvėptojo oro deguonis iš dalies suvartojamas kraujo ir iš dalies iškvepiamas drauge su anglio dijoksidu. Azotas kvėpavimo procese lieka be atmainos. 100-te cm^3. iškvėpto oro yra bemaž 15,9 cm^3. deguonies ir 3,7 cm^3. anglio dijoksido. Visas per 24 valandas suvartotas deguonies kiekis lygus maždaug trims ketvirtosioms kilogramo arba daugiau kaip pusė kūbinio metro. Visų gyvių dujų apykaita vyksta ne tik plaučiais, bet ir oda.

Mažiausias deguonies kiekis ore, kuriuo vis dėlto dar galima kvėpuoti, sudaro maždaug 10%; bet žvakė jau gęsta, kai deguonies tūris yra mažiau kaip 16,5%. Deguonies jungimasis su raudonųjų kraujo rutulėlių hemoglobinu ir anglio dijoksido — su kraujo plazma yra apverčiamas procesas. Audiniuose, kur deguonies koncentracija maža, o anglio dijoksido — didelė, deguonis atsipalaiduoja, o angliarūgštė prijungiama. Kitaip yra plaučiuose, — čia deguonies koncentracija didžiausia, o anglio dijoksido — mažiausia, dėl to juose vyksta priešingieji procesai.

Dujų skystinimas. Pirmuosius dujų skystinimo bandymus, rodos, yra atlikęs Northmore'as (1805 m.); jis suskystino chlorą, chloro vandenilį ir sieros dijoksidą. 1823 metais chloras buvo vėl suskystintas Faraday'o ir tais pačiais metais — Davy'o, kurio asistentas Faraday'as pavertė ir chloro vandenilį skysčiu. Kitais metais Faraday'ui pasisekė suskystinti kitos dujos: sieros dijoksidas, sieros vandenilis, anglio dijoksidas, azoto pusdeginis, cijanas ir amonijakas.

Skystinamasis prietaisas, kuriuo jis naudojosi, buvo be galo paprastas. Jis paėmė lenktą vamzdį, apverstos raidės V (Λ) pavidalo, ir į vieną jo galą įdėjo medžiagų, gaminančių reikalingąsias dujas. Kitas galas buvo užlydytas ir įdėtas į šaltą mišinį. Dujos, kurios paprastai buvo išskiriamos kaitinimu, šaltame vamzdžio gale buvo suskystintos savuoju spaudimu. Daug tobūlesniu prietaisu Caillette'as ir Pictet'as tuo pačiu metu (1877 m. gruodžio m.) suskystino deguonį: pirmasis rūkų pavidalu, o antrasis — lašelių. 1883 metais Vroblevski's ir

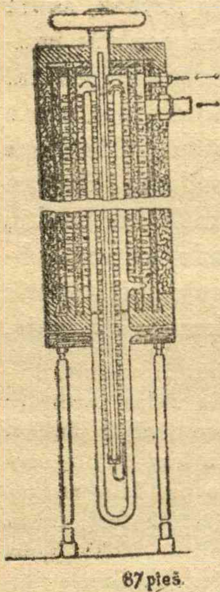
Olševski's pagamino didelį skysto deguonies kiekį. Bemaž tuo pačiu laiku Dewar'as surado būdą dideliems skysto oro ir skysto deguonies kiekiams gaminti.

Principas, kuriuo dabartiniu laiku dujos skystinamos, (Linde's būdas) yra tas, kad **idealiosios** dujos, išsiplėsdamos vakuume, nežemina savo temperatūros, nes jos neatlieka darbo; o paprastose dujose pasireiškia mažas atšalimas. Darbas, kurį jos išsiplėsdamos atlieka, nugali molekulų sukibimo jėgą (molekulų koheziją) (80 pusl.), kurios, atsiskirdamos viena nuo kitos, suvartoja šilimą. Su krintančia temperatūra kohezija didėja, tad ir besiplečiant pasireiškiąs atšalimas, juo žemiau krinta temperatūra, juo labiau didėja.

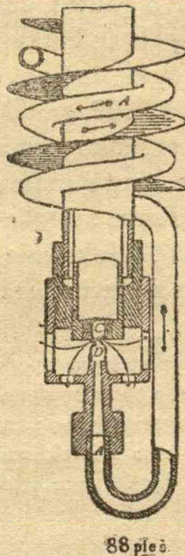
Sąmoningo prietaiso sutvarkymo dėka plečiant suspaustas dujas gauta žemąja temperatūra naudojamasi naujiems, dar neišsiplėtusiems, dujų kiekiams atšaldyti. Suspaustų dujų prileistas vamzdis apgaubtas kitu vamzdžiu. Išsiplėtusios dujos leidžiamos per žiedo pavidalo erdvę, esančią paliai vamzdį, kuriame yra suspaustosios dujos. Šis dvigubas vamzdis labai ilgas, tad juo pasiekiamas visiškas šilimos pakitimas. Tokiu būdu, suspaustųjų dujų temperatūra vis labiau krinta, o po kiekvieno išsiplėtimo ji darosi dar žemesnė. Galiausiai gaunama tokia žema temperatūra, kad suspaustosios dujos suskystėja ir išsiplėtimo erdvėje susirenka; skystosios dujos tarpais išleidžiamos pro laidukus.

Labai patogų laboratoriniams bandymams prietaisą yra padaręs Hampson'as (pieš. 87). Suspaustosios dujos įeina pro laibą vamzdį arti viršutinės aparato dalies, o pro drūtesnį (storesnį) vamzdį išeina dar nesuskystėjusios. Vidurinis vamzdis išlenktas spraigčio (spyruoklės) pavidalu laibame cilindery, o įterpta tarp apsukų spraigčio pavidalo sienelė sudaro išorinį vamzdį. Vamzdyje A (88 pieš.) dujos spaudžiamos 150—200 atmosferų. Atokumas tarp snapelio D ir volės C taip apskaičiuotas, kad dujų spaudimas kameroje sumažėtų iki vienos atmosferos.

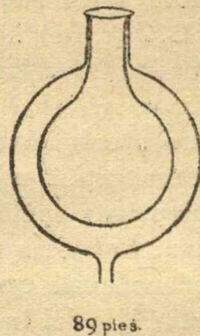
Suskystintoms dujoms laikyti naudojamės indais, kuriuos atskirai dirbdami, yra sudarę Veinhold'as ir Dewar'as (89 pieš.). Šitų indų dvigubos sienelės; iš erdvės tarp vidujinės ir išorinės sienelių yra išsiurbtas oras. Kad spinduliuojamoji šilima nepasiektų indo vidaus, sienelės aptraukamos sidabro sluogsneliu.



87 pieš.



88 pieš.



89 pieš.

Skystas oras. Skystas oras nepastovios sudėties, nes azotas (virimo taškas —194°) sunkiau kondensuojasi negu deguonis (virimo taškas—182°). Jis verda maždaug—190° temper. ir turi bemaž 54°/₀ svorio deguonies, o oras turi tik 23,2°/₀. Leidžiant jam dar daugiau garuoti, lengva gauti skystis, turįs nuo 75°/₀ iki 95°/₀ deguonies (palyg. 29 pusl.). Šios likusios išgarintos dujos, pompuojamos į cilinderius ir parduodamos; tai — suspaustas deguonis. Medvilnė ir malkiniai angliai, prisigėrę skysto oro, yra sprogstamosios medžiagos.

Skystas vandenilis. Kritiškoji vandenilio temperatūra labai žema, — 243°, tad šios dujos suskystinti nėra lengva. N e r n s t'a s yra padaręs vandeniliui skystinti labai paprastą aparatą, kurio principas panašus į Linde's mašinos principą. 120 atmosferų suspaustas vandenilis atšaldomas skysto oro vonia, paskui leidžiamas pro vožtuvą išsiplėsti iki vienos atmosferos spaudimo; galiausiai vandeniliui, kuris atšaldo po jo tekantį suspaustą vandenilį, leidžiama laisvai tekėti priešinga kryptimi. Kiek palūkėjus, po jo tekąs vandenilis, pasiekęs reikalingąją temperatūrą, suskystėja ir susirenka į vidujinį aparato rinkimo indą.

HELIO GRUPĖ.

Argonas. L o r d a s R a y l e i g h'a s (Relėjas) pirmasis pastebėjo, kad deguonis ir kitos dujos, gautos iš įvairių šaltinių, visuomet turi tą patį tankumą, o azotas šiuo atžvilgiu sudaro išimtį. Litras

azoto, kuris buvo gautas iš oro ir manytas esąs grynas, svėrė 1,2572 gr. Bet, kai azotas buvo gautas, suskaidžius penkius įvairius junginius, kaip antai šlapalą ir kaikuriuos azoto oksidus, tai rezultatai labai artimai sutapo, tačiau vidutiniškas šio azoto litro svoris buvo lygus tik 1,2505 gr. Tokiu būdu, skirtumas buvęs arti 7 mg., žymiai prašoko galimas bandymo klaidas. Buvo imta spėlioti, kad oro azote esama dar kažkokių sunkių dujų. Netrukus (1894 m.), Ramsay'as surado argoną, absorbuodamas azotą magniu. Molekulinis šių naujų dujų svoris arti 40, ir dėl to jos daugiau negu trečdaliu sunkesnės už azotą.

Įrodyti, jog, iš tikrųjų, naujasis elementas nesiskiria iš magnio, lordas Rayleigh'as ir kitokiu būdu jį atskyrė nuo azoto. Jis uždarė azotą su pakankamu deguonies kiekiu inde, kurio sienelėse buvo įlydyti platinos elektrodai. Prie indo kaklo buvo prilydytas vamzdis, pro kurį į vidų nuolat tekėjo kalio šarmo tirpinys, ir jo perteklius nutekėjo pro kitą vamzdį. Nuo elektros kibirkščių azotas degė į azoto oksidus (žiūrėk ten), kurie, absorbuojami kalio šarmo, gamino kalio nitratą ir kalio nitritą. Tokiu būdu, dujų tūris nuolat mažėjo, kol visas azotas buvo sudegintas. Deguonies perteklius buvo pašalintas, o pasilikusios dujos buvo tolygios Ramsay'o gautosioms dujoms.

Lordo Rayleigh'o būdas buvo ypač įdomus, nes jis buvo pakartotas bandymu, kurį atliko Cavendish'as aštuonioliktojo amžiaus pabaigoj. Ir Cavendish'as darė savo bandymus, norėdamas nustatyti, ar oro azotas yra vienoda medžiaga. Jis taip pat mini, kad likusiųjų dujų yra labai nežymūs pėdsakai, tačiau nedarė išvados, kad čia esama atskiro elemento.

Tikslus argono tankumo dydis (deguonies = 32 atžvilgiu) yra lygus 39,9. Suskystintos argono dujos verda — 186° temperat.; tolimesniu šaldymu gautas bespalvis kietas argonas, lydąsis — 189,5° temperat. Šių dujų tirpumas vandeny (4 tūriai 100-te) pustrečio sykio didesnis už azoto tirpumą. Jis nesudaro jokio žinomo chemiško junginio ir dėl to buvo pavadintas argonu (graik. ἀργός — tingus).

Atominis elemento svoris yra tas medžiagos kiekis, kuris sudaro junginį; bet kadangi argonas nesudaro jokio junginio, tai jis, tiesą sakant, neturi ir atominio svorio. Bet labai svarbu nustatyti, ar iš fiziškųjų argono savybių galima spėti, kad argono molekula susideda iš vieno ar daugiau atomų.

Jei dujos susidėtų iš visiškai elastingų dalelių, tai šildymas galėtų tik padidinti molekulų judėjimo greitumą. Išskaičiuota, kad **tokių** dujų G. M. V. temperatūrai pakelti vienu laipsniu reikalingos 3-ys kalorijos. Regnault'as surado dujų šilimos talpumui šiuos dydžius:

Chloro vandenilis (CHl)	4,76	Anglio dijoksidas (CO_2)	7,56
Deguonis (O_2) . .	4,96	Sieros dijoksidas (SO_2)	7,82
Vandenilis (H_2) . .	4,82	Cloroformos ($CHCl_3$)	16,55
Azotas (N_2) . . .	4,82	Alkolis (C_2H_6O) .	18,70

Taigi, šių dujų struktūra neatitinka aukščiau nurodytos hipotezos. Tam tikras šilimos kiekis suvartojamas darbui, atliekamam viduje daugatomių molekulų, ir nurodytieji dydžiai, prašoką tris kalorijas, rodo, kad juo sudėtingesnė molekula, juo didesnis intramolekulinis darbas. Bet atitinkamas gyvsidabrio garų dydis lygus 3; jau esame matę, kad šiuo atveju atominis ir molekulinis svoriai tolygūs (125 pusl.). Gyvsidabrio molekulos vienaatomės ir dėl to čia šilimos intramolekuliniam darbui nesuvartojama. Surasta, kad molekulinis argono šilimos talpumas taip pat lygus 3, ir iš to buvo padaryta išvada, kad jo molekula susideda iš vieno atomo.

Kilmingųjų (idealiųjų, arba tauriųjų) dujų argonas, iš dalies, vartojamas metalinėms žibėms (Metallfadendrahtlampen) dujoms prileisti, o neonas ir helis vartojami švitančiose žibėse (Glimmlichtlampen).

Helis. 1868 metais Lockyer'is pirmasis pastebėjo saulės spektre oranžinę liniją, kurios neturėjo jokia tada žinomų žemės medžiagų. Ši linija buvo tokia ryški, kad ją skyrė naujam chemiškam elementui, kuris buvo pavadintas **heliu** (graikišk. — ἥλιοσ — saulė). R a m s a y ' a s, ieškodamas argono šaltinių, ištyrė „azotą", kuris išsiskiria, įvairių mineralogų nuomone, kaitinant kaikuriuos retus mineralus. Šie mineralai: kleveitas, uranitas, bregeritas ir monacitas yra ypač urano, itrio ir torio junginiai. Didžiai nustebęs, (1895 m.) jis surado, kad šios dujos nėra nei azotas, nei argonas. Jos buvo daug lengvesnės, negu šios dujos, ir jų spektro tyrimas tuojau parodė, kad tai yra helis. Paskiau šios dujos buvo surastos kaikuriuose mineraliniuose šaltiniuose, ir nedideli kiekiai — atmosferoje. Helis nesudaro jokių junginių. Jis vienaatomis (žiūr. aukš.); iš jo tankumo sprendžiama, kad molekulinis jo svoris 4. Helis taip pat pasisekė suskystinti (virimo taškas 4,5° absol.). Jis gaminasi, skaidantis radijoaktingosioms medžiagoms.

Neonas, Kriptonas, Ksenonas, Nitonas. Jei atšaldysime argoną, gautą iš atmosferos azoto, skystu oru (—185°), tai argonas, kriptonas ir ksenonas suskystėja, o neonas ir helis šiame skystyje ištirpsta. Šitą mišinį šildant, išsiskiria abejos pasta-

rosios dujos drauge su dideliu argono kiekiu. Išsiskyrus didžiausiajai argono daliai, kriptonas ir ksenonas dar pasilieka skysti. Kartotinių skystimų ir frakcijonuotu garinimu (žiūrėk toliau žibalo) kriptonas ir ksenonas atskiriami nuo argono ir vienas nuo antro. Jei indą, prileistą helio ir neono mišinio, įdėsime į skystą vandenilį (—240°), tai neonas sušals, virsdamas balta, kieta medžiaga, o helis, pasilikęs dujų stovy, gali būti išpompuotas. Prie šios grupės taip pat priklauso ir radijo emanacija (nitonas) (plačiau žiūrėk radijo).

Šios dujos — chemiškai visai neaktingos; dėl to ir vadinamos kilmingomis dujomis. Jos visos vienaatomės. Molekuliniai jų svoriai šie: neonas — Ne. 20,2, kriptonas—Kr. 82,9, ksenonas — X 130,2, nitonas — Nt. 222,4.

XXV SKYRIUS.

Oksidai ir azoto deguonies rūgštys.

Azoto oksidų ir jo deguonies junginių pavadinimai ir formulos tokie:

Azoto pusdeginis N_2O ←——— Hiponitritinė rūgštis $H_2N_2O_2$
Azoto oksidas NO
Nitritinės rūgš. anhidridas N_2O_3 ←———→ Nitritinė rūgš. HNO_2
Azoto tetroksidas N_2O_4 ir NO_2
Azoto rūgšties anhidridas N_2O_5 ←———→ Azoto rūgštis HNO_3.

Visi oksidai yra endotermiški junginiai; išskyrus pirmąjį ir trečiąjį, jie, palyginti, pastovūs. Iš rūgščių, atėmus vandenį, susidaro minėtieji oksidai. Priešingai — anhidridai su vandeniu gamina rūgštis; išimtį sudaro tik N_2O. Visi tie junginiai gaunami tiesiogiai ar netiesiogiai iš azoto rūgšties. Todėl, pirmiausia ir svarstysime šią rūgštį, jos šaltinius ir savybes.

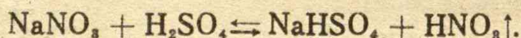
Azoto rūgštis HNO_3.

Svarbiausia imamoji medžiaga azoto rūgščiai gauti yra natrio nitratas, arba čilio (Chile) salietra, kuri taip pat yra svarbiausioji azoto rūgšties druska, ir jos labai dideli kiekiai vartojami žemės ūkyje trąšoms (mėšlui). Natrio salietra Čilio šiaurėje sudaro milžinišką sluogsnį, bemaž 1,5 mtr. storio, 3,2 km. pločio ir 350 km. ilglio; salietros jame yra tarp 20 ir 55%.

Salietra valoma perkrikštolinant (perkristalizuojant). Čilio salietra turi labai didelę reikšmę ūkiui, kaip pirmykštė medžiaga azoto rūgščiai gaminti ir ypač kaip trąšos. 1912 metais visas pasaulis suvartojo 2.490.000 tonų čilio salietros, o viena Vokietija — 785.500 tonų. Taigi buvo bijoma, kad čilio sluogsniai

greit pasibaigs, bet ta mintis visai nėra teisinga. Pagal spėjimus, kuriais galima pasitikėti, dar jos turi būti 340 milijonų tonų; suvartojant kiekvienus metus $2^1/_2$ milijono tonų, šio ištekliaus dar užtektų 136 metams. Paskutiniais metais išrastas naujas, svarbus šaltinis azoto rūgščiai ir jos druskoms gaminti, deginant orą kintamosios srovės šviesos lanku. (Žiūr. kiek toliau). Kalio nitrato, arba Indijos salietros, yra dirvoje arti Indijos, Persijos ir kitų rytų šalių miestų. Ji gaminasi gyvulių atmatų medžiagoms oksiduojantis (palyg. 321 pusl.) azoto bakterijų įtaka. Iš dirvos kalio, kalkių ir azoto oksidacijos produktų susidaro kalio ir kalcio nitratas. Vandeninis šios dirvos ekstraktas apdirbamas malkų pelenais; kadangi malkų pelenuose yra kalio karbonato (K_2CO_3), tai iškrinta kalcio karbonatas, tirpinys nukošiamas nuo nuosėdų ir, galiausiai, išgarinamas.

Gaminimas. Iš natrio nitrato (čilio salietros) ir sieros rūgšties apverčiamąja reakcija susidaro azoto rūgštis:

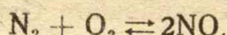


$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_4 + HNO_3 \uparrow.$$

Azoto rūgštis verda jau 86^0 temperat., o sieros rūgštis — tik 330^0 temperatūroj; dėl to ši reakcija labai lengvai eina iki galo — iš kairės į dešinę lygčių atžvilgiu (palyg. 176 pusl.). Azoto rūgštis destiliuojama spyžinėse (ketinėse) retortose, ir jos garai kondensuojami moliniuose vamzdžiuose, atšaldytuose vandeniu. Daugely dirbtuvių (fabrikų) destiliuojama, suteikiant sumažintą spaudimą, kad destiliacija galėtų vykti kuo žemesnė temperatūra. Azoto rūgštis šiose sąlygose labai menkai tesiskaido (žiūrėk toliau).

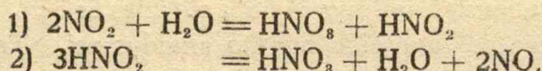
Paskutiniu metu labai daug azoto rūgšties ir jos druskų gaunama deginant orą. Vadinamasis oro azoto aktyvavimas (Aktivierung) seniai pastebėtas;Cavendisch'as ir Priestley'as jau 1785 ir 1788 metais yra aprašę azoto rūgšties susidarymą drėgname ore elektros kibirkštimis. Bet tik norvegų B i r k e l a n d'o ir E y d e'o pavartotas būdas, kuriuo kintamosios srovės šviesos lankai magnetiškai keičiasi liepsnos skrituliais (Flamenscheiben), paskutiniais metais įstengė techniškai deginti orą. Šis būdas techniškai puikiausiai sutvarkytas. Kitą svarbų būdą yra išdirbusi Badeno anilino ir sodos dirbtuvė Ludvigshafen'e. Šiuo būdu pagaminami labai ilgi šviesos lankai; išilgai jų leidžiamas oras. Tokiam degimui užtenka pigių vandens jėgų elektros energijai gaminti; dėl to ši nauja pramonė ypač išsi-

vystė Norvegijoj ir Alpių šalyse. Oro degimas išreiškiamas tokiomis lygtimis:



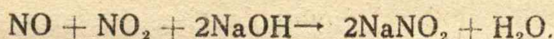
$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO.$$

Išeidamas iš krosnių, oras turi bemaž 2% NO. Azoto rūgščiai gauti šios dujos iš pradžių oksiduojamos didelėse kamerose į NO_2 (žiūrėk toliau) ir galiausiai absorbuojamos vandeniu nutekamuosiuose bokštuose (Rieseltürmen):



$$1)\ 2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$
$$2)\ 3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO.$$

Pagal lygtis (2) nitritinė rūgštis HNO_2 vėl susiskaido, gamindama NO. Iš tikrųjų (faktinai) visiškai dujos absorbuoti sunkoka; tai galima įvykdyti tiktai kalkių pienu arba sodos tirpiniu. Čia gaunama **nitritų.** Iš nitrozinių dujų labai lengva kiekiškai gauti nitritai, leidžiant šias, nuo 200—300° įkaitintas, dujas, kurios, be NO_2, turi dar NO, į šarmus:



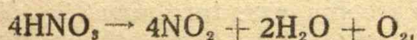
$$NO + NO_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O.$$

Šiuo būdu gaminama labai daug natrio nitrito. Gautoji sulig lygtimis (1) ir (2) azoto rūgštis neitralizuojama kalkėmis ir šiuo pavidalu, vadinamąja Norvegijos salietra (Norgesalpeter), eina į prekybą; arba ji tiesiog perdirbama į koncentruotą azoto rūgštį.

Trečias būdas azoto rūgščiai gaminti štai koks: amonijakas deginamas į azoto oksidus; sumaišytas su oro pertekliumi amonijakas leidžiamas 300° temperatūroj pro platiną, kaip katalizatorių, ir gaunami azoto oksidai, kurie toliau apdirbami visai panašiai, kaip augščiau aprašyta. Šis Ostvald'o išdirbtas metodas, surištas su H a b e r'i o amonijako gaminimo būdu (322 pusl.), įgavo didesnę reikšmę.

Fiziškosios savybės. Azoto rūgštis — bespalvis, judrus skystis, verdąs 86° temper. ir—47° temperat. — sušąląs kieta medžiaga. Drėgname ore ji stipriai rūksta (palyg. 118 pusl.). 68% azoto rūgštis verda 120,5° temperat., o grynoji rūgštis, grynasis vanduo ir visi kiti jos mišiniai verda žemesnėmis temperatūromis ir dėl to jųjų garų spaudimai didesni. Tuo būdu, praskiestoji azoto rūgštis šildoma nustoja vandens, kol pasiekia šį stiprumą (68%) (palyg. 118 pusl.). 68%-čių azoto rūgštis yra prekybinė „koncentruotoji azoto rūgštis".

Chemiškosios savybės. 1. Panašiai kaip chlorato rūgštis (190 pusl.) ir kitos halogenų deguonies rūgštys, azoto rūgštis pastoviausia mišinyje su vandeniu. Grynoji 100%-inė rūgštis destiliuojama skaidosi



$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2,$$

bet nesprogdama. Destiliatas nuo ištirpusio jame azoto tetroksido (NO_2) būna rusvai nudažytas. Kartotine destiliacija gaunamas, galiausiai, mišinys iš 68% rūgšties ir 32% vandens, kuris pasigamina dėl augščiau minėto skaidymosi. Taigi azoto rūgštis pastoviu virimo tašku pasigamina vis vien, ar imamos labiau koncentruotos, ar praskiestos rūgštys.

Rūkstanti azoto rūgštis žymiu ištirpusio azoto tetroksido kiekiu nudažyta rusvai. Ji gaunama destiliuojant rūgštį trupučiu krakmolo; pastarasis redukuoja dalį azoto rūgšties į NO_2.

2. Azoto rūgštis jungiasi su mažais vandens kiekiais, gamindama hidratus — $HNO_3 . H_2O$ ir $HNO_3 . 3H_2O$; bet šie junginiai nepastovūs, skaidosi, įpylus daugiau vandens.

3. Azoto rūgštis priklauso prie stipresniųjų rūgščių, jos tirpinys vandeny stipriai disocijuotas jonais. Su hidroksidais ir oksidais ji sudaro nitratus.

4. Jei pilsime gryną azoto rūgštį (vir. tašk. 86°) į fosforo rūgšties anhidritą, tai jis atims iš rūgšties vandenį ir, destiliavę mišinį, gausime azoto rūgšties anhidridą:

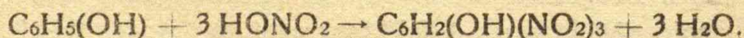


$$2\,HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow N_2O_5\uparrow + 2\,HPO_3.$$

Šis **anhidridas** — balta, kieta medžiaga, kuri lydosi 30° ir verda 45° temperat. Jis nepastovus; išskirdamas šilimą, skaidosi į azoto tetroksidą ir deguonį: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$.

5. Azoto rūgštis net praskiestame tirpiny būna oksiduotojas. Apie oksidacijos procesą mums dar teks plačiau kalbėti.

6. Azoto rūgštis energingai reaguoja į daugelį anglio junginių. Kaitinant ją fenolu (karbolio rūgštimi), susidaro pikrino rūgštis, kuri išsikristalizuoja geltonomis adatomis:

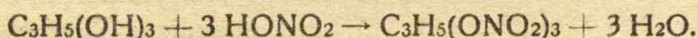


$$C_6H_5(OH) + 3\,HONO_2 \rightarrow C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Vandens buvimas šios reakcijos aktingumą sumažina. Šios rūšies reakcijoms, — jos nepriklauso prie jonų reakcijų, — vartojama ne tiktai viena labai koncentruota azoto rūgštis, bet dar pridedama koncentruotos sieros rūgšties, kad lengviau atskiltų vanduo (palyg. 292 pusl.).

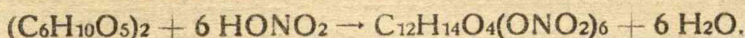
NO_2 grupė pavadavo vandenilį, kuris buvo betarpiškai sujungtas su fenolo anglimi. Šios rūšies junginiai vadinami **nitroderivatais**. Pikrino rūgštis — trinitrofenolas.

7. Organiškieji kitos grupės junginiai, alkoliai, į azoto rūgštį visai kitaip reaguoja. Rūgštis sumaišoma su sieros rūgštimi dėl aukščiau minėtos priežasties. Jei į atšaldytą mišinį pilsime iš lėto glicerino, tai susidarys nitroglicerinas:



$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,HONO_2 \rightarrow C_3H_5(ONO_2)_3 + 3\,H_2O.$$

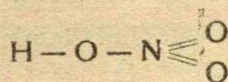
Čia hidroksilų grupės vandenilis pavaduotas NO_2 grupe. Ši reakcija nėra jonų reakcija, ir produktas nėra jonogenas. Medvilnės parakas gaminamas pagal šią reakciją iš išvalytos medvilnės (celiuliozos):



$$(C_6H_{10}O_5)_2 + 6\,HONO_2 \rightarrow C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6 + 6\,H_2O.$$

8. Azoto rūgštis nudažo odą šviesiai geltonai dėl susidarymo vadinamųjų ksantoproteįino rūgščių.

Chemiškosios azoto rūgšties savybės labai gerai išreiškiamos šia struktūrine formula:

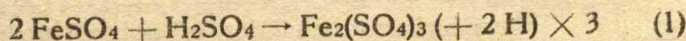


$$H-O-N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$$

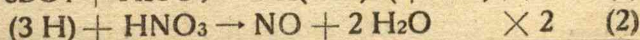
Nitratai. Visi nitratai vandenyje gerai ar kiek menkiau tirpsta. Šildomi jie susiskaido. Daugiausia natrio nitrato vartojama dirvai tręšti (žiūrėk aukščiau). Daug jo suvartojama sieros rūgščiai gaminti. Didelė nitrato dalis paverčiama kalio nitratu ir azoto rūgštimi. Kalio nitratą drauge su siera ir medžio anglimi vartoja parakui gaminti. Jis gamina degimui reikalingą deguonį; parakui sprogus, gaunama kalio sulfido, anglio dijoksido ir azoto.

Azoto oksidas ir azoto tetroksidas.

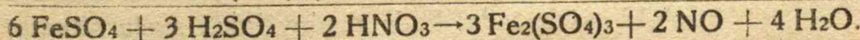
Azoto oksido NO gaminimas. Grynas azoto oksidas gaminamas, dedant azoto rūgšties į verdantį geležies (2) sulfato tirpinį praskiestoję sieros rūgštyje arba į verdantį geležies (2) chlorido tirpinį chloro vandenilio rūgštyje:



$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3\,(+ 2\,H) \times 3 \qquad (1)$$



$$(3\,H) + HNO_3 \rightarrow NO + 2\,H_2O \qquad \times 2 \qquad (2)$$



$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 \rightarrow 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Šia reakcija taip pat naudojamasi azoto rūgšties arba nitratų kiekiui tirpiny nustatyti, matuojant išsiskyrusio azoto oksido tūrį.

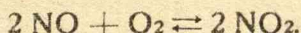
Mes pamatysime, kad šios dujos taip pat susidaro, veikiant pakankamai praskiesta azoto rūgštimi (lyg. svor. 1,2) varį. Nors šioje reakcijoje susidaro pašaliniais produktais šiek tiek azoto pusdeginio ir azoto, vis dėlto ji sudaro patogų būdą azoto oksidui gaminti.

Azoto oksido savybės. Azoto oksidas — bespalvės dujos. Jos gali virsti kieta medžiaga; lydosi — 150° temperat.; skystis verda — 142,4° temperat. ir 757,2 mm. spaudimu. Vandeny azoto oksidas mažai tetirpsta.

Pagal dujų tankumą azoto oksido formula —NO. Jis net žemomis temperatūromis nerodo palinkimo sudaryti polimero, pav., N_2O_2. Svarstant oro deginimą, jau buvo nurodyta NO ir abiejų jo komponentų pusiausvyra. Šioji pusiausvyra Nernst'o buvo eksperimentiškai nustatyta. NO kiekis T[1] = 2033° sudaro 0,64%, T = 2195° — 0,97% ir T = 3200° — 5%.

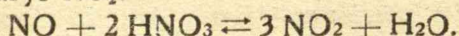
Uždegtas fosforas azoto okside tebedega, o deganti siera arba žvakė šių dujų atmosferoje gęsta.

Azoto oksidas turi dvi pobūdingas savybes. Šaltyje jis betarpiškai jungiasi su deguonimi, gamindamas raudonai rusvą azoto dijoksidą:



$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2.$$

Jei azoto oksidą leisime į šaltą koncentruotą azoto rūgštį, tai taip pat susidarys NO_2:



$$NO + 2\,HNO_3 \rightleftarrows 3\,NO_2 + H_2O.$$



90 pieš.

Azoto oksidas jungiasi su visa eile druskų; jo junginys su geležies (2) sulfatu tirpinyje gana pastovus ir rusvai nudažytas. Šio junginio sudėtis, matyti, atitinka formulą $NO . FeSO_4$ (molekulinis junginys, žiūrėk toliau). Geležies sulfatas iš pradžios redukuoja azoto rūgštį į azoto oksidą, o šis ištirpsta, suteikdamas rusvą spalvą; ši reakcija labai jautri azoto rūgščiai įrodyti. Patikrinti šis tirpinys sumaišomas su koncentruotu geležies (2) sulfato tirpiniu ir paskui prie mėgintuvėlio sienelės atsargiai įpilama koncentruotos sieros rūgšties, kad ji sudarytų žemesnį sluogsnį (90 pieš.). Jei tirpinys turi azoto rūgšties, tai abiejų sluogsnių lietimosi paviršiuose tuoj pasirodo rusvas žiedas. Šis žiedas yra pastebimas ir tada, kada tirpiny labai maža nitrato, nes skystis beveik bespalvis.

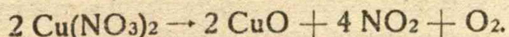
[1] T reiškia absoliutines temperatūras (= t + 273°).

Molekuliniai junginiai. Yra atsitikimų, kad, susijungus dviem junginiam, susidaro nauji junginiai, kurie lengvai vėl suskaidomi; iš esmės jie turi atskirų junginių chemiškas savybes; tokius junginius vadiname **molekuliniais junginiais.** Pav., pašildytas junginys $FeSO_4$. NO išskiria azoto oksidą, ir jo tirpinys turi geležies (2) sulfato ir azoto oksido mišinio savybes. Panašiu būdu, druskoms arba kitiems junginiams besijungiant su vandeniu,pasigamina hidratai(72 ir 112pusl.),kurie tirpdami susiskaido. Dvigubos druskos, kaip antai: geležies (2) amonio sulfatas $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ yra tokio pat pobūdžio. Jos tėra pastovios, tebūdamos kietos. Dar yra druskų junginių su amonijaku (žiūrėk vario ir sidabro junginius) ir su anglies oksidu: pav., anglies oksido junginys su vario monochloridu.

Spėjama, kad **molekuliniuose junginiuose** komponentų molekulės teišlaiko pastovumą tik junginyje. Šiuo spėliojimu mėgina aiškinti faktą, kad junginys turi savo molekulinių sudedamųjų dalių savybes. Nuo molekulinių junginių reikia skirti tokie junginiai, kaip antai amonio chloridas ir fosforo pentachloridas. Amonio chloridas susidaro jungiantis HCl ir NH_3 bet, paprastai, jis vandeniniame tirpiny turi tokių savybių, tarsi jis būtų sujungtas iš NH_4 ir Cl. Fosforo pentachloridas skyla į fosforo trichloridą ir chlorą, o su vandeniu jis gamina fosforo rūgštį, kuri galima gauti tik iš pentachlorido. Šis skirtumas turi daugiau teoriškos negu praktiškos reikšmės, nes molekulinių junginių savybėse pastebim įvairių galimų gradacijų.

Molekulinių junginių skirtumas nuo paprastųjų pažymimas dar ir tuo, kad sudedamosios molekulinių junginių dalys neturi laisvųjų valentingumų, galinčių prijungti dar kitas medžiagas. Pav., kalcio chloride $Ca^{II}Cl_2^{I}$ visi valentingumai yra prisotinti. Tačiau, šiaip ar taip, ši druska gamina su vandeniu, kuris irgi yra prisotintas junginys $(H_2^{I}O^{II})$, hidratą $CaCl_2 . 6H_2O$.. Vadinasi, molekulinių junginių sąvoka turi savyje kažkokį kitą, įsivaizduojamą, savotišką molekulių valentingumą.

Azoto dioksido NO_2 gaminimas. Šis junginys gaunamas, šildant nitratus (išskyrus kalio, natrio ir amonio nitratus):



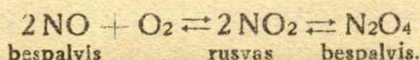
$$2\,Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2\,CuO + 4\,NO_2 + O_2.$$

Jei **šį dujų mišinį leisime pro įstatytą į šaltą mišinį** U pavidalo vamzdį, tai dijoksidas kondensuosis, virsdamas silpnai geltonu skysčiu; deguonis išsiskirs.

Azoto dijoksidas gaunamas ir betarpiškai azoto oksidą ir deguonį jungiant arba azoto oksidą oksiduojant koncentruota azoto rūgštimi (346 pusl.).

Azoto dijoksido savybės. Žymiausioji šių dujų savybė yra ta, kad karštyje jos tamsiai rusvos spalvos, šaltyje —silpnai geltonos. Atšaldytas sudaro silpnai geltoną skystį, kuris verda 22° temperat., ir sukietėja, virsdamas bespalve kieta medžiaga (lydymosi taškas — 12°). Garų tankumas labai greit mažėja keliant temperatūrą nuo 27° iki 140°, ir vėl didėja, temperatūrai krintant. Molekuliniai svoriai, išskaičiuoti šiais patyrimais, lygūs: 76,7 esant 27° temperat. 55,6 — 70°, 46,3 — 135° ir 45,7— 154°. Antra, molekuliniai svoriai, sutinka su formulomis N_2O_4 ir NO_2, yra lygūs 92 ir 46; tad raudonai rusvosios dujos yra NO_2, o jas atšaldžius, susidaręs bespalvis junginys — N_2O_4. Pagal šio junginio užšalimo taško kritimą ledo acto rūgštyje sprendžiama, kad jo molekulinis svoris yra 92; taigi, tirpiny ir acto rūkšties užšalimo temperatūroje (žemiau 17°) junginys susideda tik iš N_2O_4.

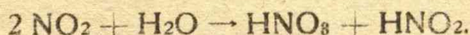
Jei leisime rusvąsias dujas pro aukščiau 154° temperatūros raudonai įkaitintą vamzdį, tai rusvoji spalva vėl dings, ir susidarys azoto oksidas ir deguonis. Šaldant šis procesas eis atgal:



$$\underset{\text{bespalvis}}{2\,NO} + O_2 \rightleftarrows \underset{\text{rusvas}}{2\,NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{bespalvis.}}{N_2O_4}$$

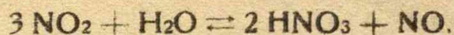
Kadangi azoto dioksidas lengviau išskiria laisvą deguonį, negu azoto oksidas, tai jame lengvai dega užsidegamos medžiagos. Jis turi stipriai oksiduojančių savybių, rūkštančioji azoto rūkštis turi ištirpinto azoto dioksido ir dėl to ji labai energingas oksiduotojas.

Šis oksidas savo sudėtimi yra tarp nitritinės ir azoto rūgšties anhidridų ir tirpsta šaltam vandeny, gamindamas azoto ir nitritinė rūgštis (palyg. 342 pusl.):



$$2\,NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2.$$

Šarmo akivaizdoje susidaro nitrato ir nitrito mišinys. Šaltame vandeny nepastovi nitritinė rūgštis skyla į azoto oksidą ir azoto rūgštį:



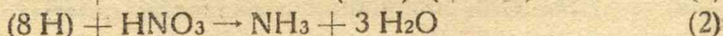
$$3\,NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_3 + NO.$$

Azoto rūgšties oksidacijos reakcijos.

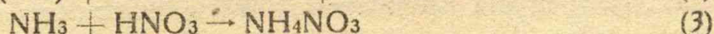
Vandenilis. Rūgšties redukcijos laipsnis pareina nuo metalo, su kuriuo susiduria atsipalaiduojąs vandenilis. Pav., iš cinko ir labai praskiestos azoto rūkšties, be cinko nitrato, tegaunamas beveik vienintelis produktas — amonijakas:



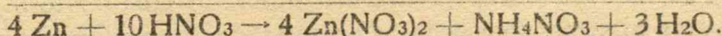
$$4\,Zn + 8\,HNO_3 \rightarrow 4\,Zn(NO_3)_2\,(+\,8\,H) \qquad (1)$$



$$(8\,H) + HNO_3 \rightarrow NH_3 + 3\,H_2O \qquad (2)$$



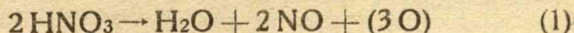
$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \qquad (3)$$



$$4\,Zn + 10\,HNO_3 \rightarrow 4\,Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

Azoto rūgšties perteklius sudaro su amonijaku amonio nitratų. Su alavu redukcija taip gerai neina, čia, be kitų produktų, pasigamins ir hidroksilaminas (328 pusl.).

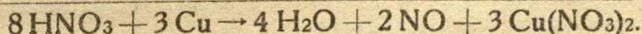
Sunkieji metalai. Metalai, kurie ne toki aktingi kaip alavas, pav., varis ir sidabras, redukuoja praskiestą azoto rūgštį į azoto oksidą (NO) ir tirpsta, virsdami nitratais:



$$2\,HNO_3 \rightarrow H_2O + 2\,NO + (3\,O) \qquad (1)$$



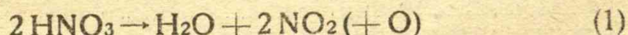
$$(3\,O) + 6\,HNO_3 + 3\,Cu \rightarrow 3\,H_2O + 3\,Cu(NO_3)_2 \qquad (2)$$



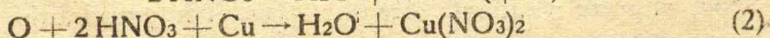
$$8\,HNO_3 + 3\,Cu \rightarrow 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,Cu(NO_3)_2.$$

Susitikus azoto oksidui su oro deguonimi, pasigamina rusvas azoto dijoksidas.

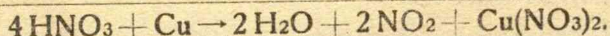
Veikiant variui koncentruotą azoto rūgštį, susidaro beveik grynas azoto dijoksidas:



$$2\,HNO_3 \rightarrow H_2O + 2\,NO_2\,(+\,O) \qquad (1)$$



$$O + 2\,HNO_3 + Cu \rightarrow H_2O + Cu(NO_3)_2 \qquad (2)$$



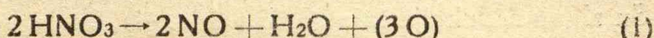
$$4\,HNO_3 + Cu \rightarrow 2\,H_2O + 2\,NO_2 + Cu(NO_3)_2.$$

Reiškiniai, lydį azoto rūgšties oksidaciją. Oksidacijos azoto rūgštimi iš tikrųjų painesnės, negu jos atrodo, matant augščiau aprašytus tipingus pavyzdžius. Paprastai iš pradžios reakcija eina lėtai ir ji tepagreitinama tik katalizatoriais.

Antra, tas pats metalas su įvairios koncentracijos azoto rūgštimi gamina įvairius produktus. Labiausiai į akis krinta toks reiškinys: — su praskiesta rūgštimi gaunamas azoto oksidas, o su koncentruota visada — azoto dijoksidas. Šis dalykas aiškinamas tuo, kad azoto dijoksidas su dideliu vandens kiekiu sudaro azoto rūgštį ir azoto oksidą (343 pusl.). Koncentruotoje gi azoto rūgštyje azoto oksidas oksiduojasi į azoto dioksidą

(346 pusl.). Iš vidutiniškos koncentracijos rūgščių susidaro šių abiejų oksidų mišiniai. Taigi turime spėti, kad tarp NO, NO_2 ir HNO_3 yra pysiausvyra, kuri, didėjant azoto rūgšties koncentracijai, pasistumia į NO_2. Tirpinant cinką, drauge su dujomis išsiskiria taip pat žymūs azoto pusdeginio (N_2O) ir azoto kiekiai.

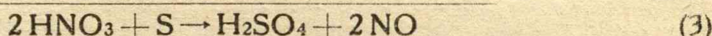
Metalojidų oksidacija. Metalojidų reakcijos su azoto rūgštimi — visai kito pobūdžio; šie elementai nesudaro nitratų. Pav., siera tirpsta šiltoje azoto rūgštyje, gamindama sieros rūgštį; be to, susidaro azoto oksidas (lygtys 3) arba azoto dijoksidas (lygtys 6), arba abejos dujos drauge, pareidamos nuo azoto rūgšties koncentracijos ir temperatūros:



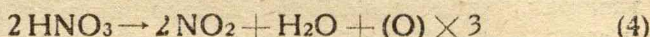
$$2HNO_3 \rightarrow 2NO + H_2O + (3O) \quad (1)$$



$$(3O) + H_2O + S \rightarrow H_2SO_4 \quad (2)$$



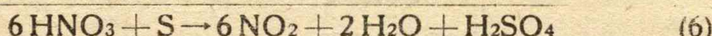
$$2HNO_3 + S \rightarrow H_2SO_4 + 2NO \quad (3)$$



$$2HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + H_2O + (O) \times 3 \quad (4)$$



$$(3O) + H_2O + S \rightarrow H_2SO_4 \quad (5)$$



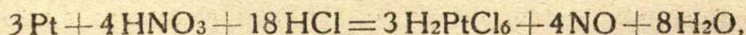
$$6HNO_3 + S \rightarrow 6NO_2 + 2H_2O + H_2SO_4 \quad (6)$$

Jei NO ir NO_2 susidaro drauge, tai procesai (3) ir (6) irgi vyksta tuo pačiu metu, visai nepareidami vienas nuo kito.

Junginių oksidacija. Su azoto rūgštimi reaguoja lengvai oksiduojami junginiai, kaip antai: sieros vandenilis, jodo vandenilis ir sulfitinė rūgštis. Praskiesti azoto rūgštimi, jie oksiduojasi į sierą, jodą ir sieros rūgštį. Stipri azoto rūgštis lengvai veikia ir metalų sulfidus; čia susidaro metalų nitratai ir siera arba, stipriau veikiant, sieros rūgštis. Tik gyvsdabrio sulfido azoto rūgštis neveikia.

Karališkasai vanduo (aqua regia) vadinamas azoto ir chloro vandenilio rūgščių. Šis mišinys tirpina metalus: auksą ir platiną, versdamas juos chloridais. Azoto ir druskos rūgštims reaguojant gaunamas taip pat nitrozilo chloridas (NOCl). Jis ir kiti mišinio junginiai gali ir katalizuoti, vadinasi, padeda karališkąjam vandeniui greičiau veikti metalus.

Reakcija su platina vyksta tokiomis lygtimis:

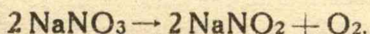


$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2PtCl_6 + 4NO + 8H_2O,$$

be NO susidaro ir NOCl. Kompleksinis junginys, platinos hidrochloro rūgštis, ir, analogiškai, aukso hidrochloro rūgštis susidaro — aiškina — dėl to, jog karališkasai vanduo veikia šiuos tauriuosius metalus.

Nitritinė rūgštis, hiponitritinė rūgštis ir jų anhidridai.

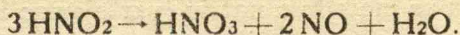
Nitritai. Kaitinami kalio ir natrio nitratai, nustodami vieno deguonies vieneto, virsta nitritais:



$$2\,NaNO_3 \rightarrow 2\,NaNO_2 + O_2.$$

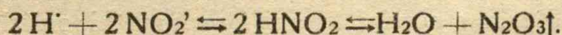
Praktiškai gaminami, kaitinant natrio nitratą su švinu, kuris, atimdamas deguonį, gamina švino oksidą; nitritą ištirpinus, lieka švino oksidas. Jau buvo minėta, kad paskutiniuoju laiku dideli nitritų kiekiai gaunami deginant orą. Organiškų dažų pramonėje nitritai būtinai reikalingi.

Nitritinė rūgštis NHO_2. Dedant kokios nors rūgšties į praskiestą nitrito tirpinį, susidaro silpnai mėlynas tirpinys, turįs nitritinės rūgšties. Bet ši rūgštis labai nepastovi ir, pašildžius tirpinį, suskyla:



$$3\,HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2\,NO + H_2O.$$

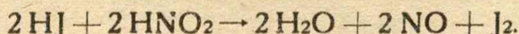
Koncentruotą natrio nitrito tirpinį parūgštinus, nitritinė rūgštis tuojau suskyla ir išsiskiria rusvos dujos, kurios, iš dalies, susideda iš anhidrido:



$$2\,H^{\cdot} + 2\,NO_2' \rightleftarrows 2\,HNO_2 \rightleftarrows H_2O + N_2O_3\uparrow.$$

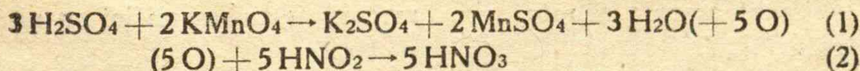
Šiuo skiriasi nitritas nuo nitrato.

Gaivintojais nitritinė rūgštis redukuojama:

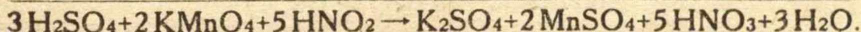


$$2\,HJ + 2\,HNO_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,NO + J_2.$$

Nitritinė rūgštis paverčia indigą izatinu (palyg. 185 pusl.). Stipriu oksiduotoju — parūgštintu kalio permanganato tirpiniu — nitritinė rūgštis paverčiama azoto rūgštimi:

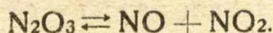


$$3\,H_2SO_4 + 2\,KMnO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O(+5\,O) \quad (1)$$
$$(5\,O) + 5\,HNO_2 \rightarrow 5\,HNO_3 \quad (2)$$



$$3\,H_2SO_4 + 2\,KMnO_4 + 5\,HNO_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,HNO_3 + 3\,H_2O.$$

Nitritinės rūgšties anhidridas N_2O_3. Nitritinės rūgšties anhidridas, būdamas dujomis, būna beveik visiškai disocijuotas:



$$N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2.$$

Jei šį mišinį leidžiame pro U pavidalo vamzdį, įdėtą į šaltą mišinį (-21^0), tai gaunamas tamsiai mėlynas skystis, kuris, matyti, yra pats anhidridas. Jis jau pradeda disocijuoti prieš pasiekdamas savo virimo tašką (-2^0), ir išsiskiria azoto oksidas.

Toks pat ekvimolekulinis abejų dujų mišinys gaunamas, veikiant vandeniu nitrozilo sieros rūgštį (284 pusl.).

N_2O_3 visiškai išdžiovintas (B a k e r'i s jį džiovino su P_2O_5 3 metus), kaitinamas daugiau nebedisocijuoja ir tada verda 43° temperat. Taip elgiasi ir N_2O_4 (virimo taškas 22°, visai išdžiovintas turi 69°). Drėgmės pėdsakai nepaprastai pagreitina daugelio reakcijų greitumą, taip antai: N_2O_4 disocijaciją į $2NO_2$ arba NH_4Cl disocijaciją į $NH_3 + HCl$. Kai visai nėra vandens garų pėdsakų, daugelis medžiagų nesijungia (pav.: $HCl + NH_3$ nesijungia į NH_4Cl.

Hiponitritinė rūgštis $H_2N_2O_2$. Ši rūgštis susidaro, veikiant hidroksilaminu nitritinę rūgštį:



$$H-O-N\,H_2 + O\,N-OH \rightarrow H_2O + H-O-N=N-O-H$$

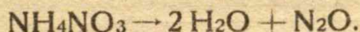
arba jos druskas; ji taip pat gaminama, redukuojant nitratų arba nitritų tirpinius metaliniu natriu (vartojamas ištirpintas gyvsidabryje — natrio amalgama). Įdėjus sidabro nitrato, iškrinta geltonas netirpstąs sidabro hiponitritas $Ag_2N_2O_2$. Šią druską suplakus su eteriniu chloro vandenilio tirpiniu, rūgštis atsipalaiduoja; filtruojant ji galima atskirti nuo netirpstančio sidabro chlorido. Išgarinus eterinį tirpinį, gaunama hiponitritinė rūgštis baltos masės pavidalu. Kaitinama ji sprogsta. Jos tirpinys vandeny yra nepaprastai silpna rūgštis. Šiltas vandeninis tirpinys lėtai skaidosi, gamindamas azoto pusdeginį:



$$H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O;$$

šis procesas negrįžtamas.

Azoto pusdeginis N_2O. Azoto pusdeginis pagaminamas, kaitinant amonio nitratą arba amonio druskos mišinį su nitratu:

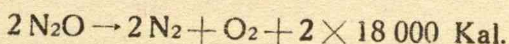


$$NH_4NO_3 \rightarrow 2\,H_2O + N_2O.$$

Jis renkamas ant šilto vandens. Jis pardavinėjamas suspaustas plieniniuose cilinderiuose.

Jo tirpingumas šaltam vandeny gana žymus: 130 tūrių 100-te 0° temperat.; 25° temperat. tirpingumas krinta iki 60 tūrių 100-te. Tirpdamas nesudaro su vandeniu junginio. Jo lydymosi taškas — 102,3° temperat, o virimo taškas — 89,8° temper. Skysto azoto pusdeginio garų spaudimas 0° temperat. lygus 30,75 atmosferos, 12° temperat. — 41,2 atmosferos, o 20° temperat. — 49,4 atmosferos. Kritiškoji temperatūra lygi 38,8°.

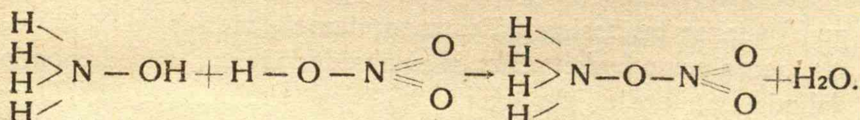
Vos terusanti skala (balana) azoto pusdeginio atmosferoje užsiliepsnoja, o fosforas, siera ir kitos degamosios medžiagos dega joje tokiu pat stiprumu, kaip ir deguonyje. Visais atvejais susidaro oksidai, o azotas atsipalaiduoja. Jo smarki oksidacijos savybė, be abejo, pareina nuo to, kad jis endotermiškas junginys: skaidosi, išskirdamas šilimą:



$$2\,N_2O \rightarrow 2\,N_2 + O_2 + 2 \times 18\,000 \text{ Kal.}$$

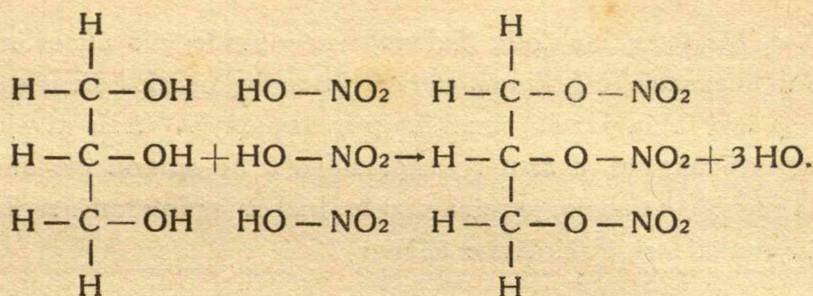
Šaltyje azoto pusdeginis nesielgia, kaip laisvas deguonis. Kai jis sumaišytas su azoto oksidu, tai nesusidaro raudonų azoto tetroksido garų. Davy'jus pirmasis pastebėjo, kad įkvėpęs azoto pusdeginio žmogus netenka sąmonės. Tinkamas šių dujų mišinys su oru vartojamas lengvoms operacijoms anestezijos medžiaga (Anaestetikum). Šių dujų įkvėpus kyla žmoguje stovis, panašus į isteriko, ir dėl to jos pavadintos „linksminamomis" dujomis (Lachgas) .

Struktūrinės azoto rūgšties ir jos darinių formulos. Sprogstamosios medžiagos. Amonio nitrato susidarymą iš azoto rūgšties ir amonijako galime taip įsivaizduoti:

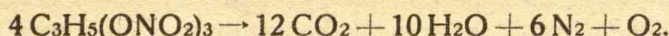


Struktūrinė amonio nitrato formula mums paaiškina, kad ši druska, bendrai, nesiskaido, nes vandenilis ir deguonis yra prijungti prie atskirų azoto atomų. Bet, kai tik sistemos pusiausvyra kaitinant suardoma, deguonis ir vandenilis susijungia, o kartu su vandens garais išsiskiria N_2O.

Nitroglicerino, medvilnės parako (344 pusl.) ir amonio nitrato susiskaidymas aiškinamas visai panašiu būdu. Šios medžiagos susidaro šaltyje, o grupės, turinčios deguonį, tai viena, ir anglį ir vandenilį — antra, jungiasi ramiai, dėl to čia neįvyksta jokių gilesnių atmainų. Taip antai, nitroglicerino susidarymą turime vaizduotis tokiu būdu:



Jei nitrogliceriną pašildysime arba duosime jam mechanišką smūgį, tai deguonis susijungs su anglimi į anglies dijoksidą, o su vandeniliu į vandens garus ir abu išsiskirs drauge su azotu:



$$4\,C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 12\,CO_2 + 10\,H_2O + 6\,N_2 + O_2.$$

Jiems skylant, atsiranda daug šilimos — 336.000 Kal. pro mol. Daugis šilimos milžiniškai plečia daug skylant susidariusių dujų; susidaręs didelis spaudimas sudaro žinomuosius mechaniškus veiksmus. Nitroglicerinas — už paraką stipresnė sprogstamoji medžiaga; aiškinama tuo, kad nitroglicerine chemiškieji procesai vyksta intramolekuliškai, o parake anglis oksiduojama mechaniškai primišusių kalio salietros molekulų deguonimi.

Azoto vandenilio rūgštyje (327 pusl.) ir azoto jodide (329 pusl.) turime trečiosios rūšies sprogstamųjų medžiagų atstovus. Čia perversmas įvyksta, junginiui skaidantis savo sudedamomis dalimis. Bet azoto vandenilio rūgšties skaidymasis ($2N_3H \rightarrow 3N_2 + H_2$) iš principo panašus į nitroglicerino skaidymąsi nes N_2 ir H_2 galime įsivaizduoti pastoviais elementų junginiais.

Laipsniais einančių reakcijų taisyklės. Skaitytojui gali atrodyti keista, kad azoto rūgšties anhidridas galima gauti, destiliuojant šiltą mišinį (344 pusl.), nors šis produktas pats skaidosi, net saugomas, paprastoje temperatūroje. Kaip galima išaiškinti, kad junginys, gaunamas tam tikromis sąlygomis, paskui tomis pačiomis arba dar palankesnėmis, susiskaido?

Šitoki reiškiniai sutinkami labai dažnai. Pav., perchlorato rūgštis gaunama destiliacijos būdu (190 pusl.), ir paskui ji paprastoje temperatūroje pati susiskaido. Ir hipochloritai iš pradžių susidaro ir galima išskirti; bet paskui, tomis pačiomis sąlygomis virsta chloratais (188 pusl.). Paprasčiausias pavyz-

dys — siera, kuri gaunama nusodinant paprastoje temperatūroje. Nors žemiau 119° ji kieta medžiaga, bet čia iškrinta lašelių pavidalu, kurie gali išbūti skysti ištisas savaites, jei tik juos paliksime stovėti. Ir sieros garai iš pradžių kondensuojasi ant stiklo lašelių pavidalu, kurie lieka skysti, kol juos paliesime arba nutrinsime. Šalta skysta siera galima palyginti su persotintu tirpiniu (100 pusl.).

Savaime vykstančiose reakcijose dažnai iš pradžių susidaro nepastovūs tarpiniai junginiai, kurie paskui pereina į pastovius junginius. Šią laipsniais einančių reakcijų taisyklę pirmiausia paskelbė O s t v a l d'a s.

Pratimai:

1. Sustatykite lygtis geležies dichlorido ir druskos rūgšties reakcijai su azoto rūgštimi (345 pusl.) ir visiems procesams, su kuriais turime reikalo natrio nitratui (346 pusl.) įrodyti. Kokį gausime azoto oksido NO tūrį iš vieno azoto rūgšties molekulinio svorio (palyg. 142 pusl., pratimas 6)?

2. Ar galima laikyti molekuliniais junginiais šios medžiagos: chloro hidratas, amonio hidroksidas, kalio trijoksidas KJ_3 (154 pusl.), sulfitinė rūgštis, natrio pentasulfidas (284 pusl.)?

3. Koks santykis molekulų NO_3 ir N_2O_4 27° temperat. (247 pusl.) ir koks svorio atžvilgiu šioje temperatūroje NO_2 kiekis? Kokiu tūrio santykiu yra N_2O_4 su NO ir O_2, kurie susidaro N_2O_4 susiskaidžius?

4. Sustatykite lygtis, reiškiančias azoto pusdeginio susidarymą, veikiant cinku azoto rūgštį.

5. Sustatykite lygtis, reiškiančias azoto oksido ir azoto tetroksido susidarymą iš anglies ir azoto rūgšties (350 pusl.).

XXVI SKYRIUS.

Fosforas.

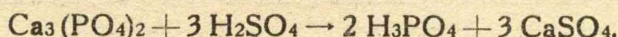
Bendrieji chemiški šio elemento pažymiai. Chemiški fosforo pažymiai daugeliu atžvilgių mums primena azotą. Šiedu elementu yra iš metalojidų tarpo ir yra tri-ir penkia-valenčiai. Juodu su vandeniliu sudaro junginius — NH_3 ir PH_3; be to, su deguonimi — oksidus: X_2O_3, X_2O_4, X_2O_5. Iš pirmojo ir paskutinio oksido gaunamos rūgštys; šios fosforo rūgštys atitinka nitritinę ir azoto rūgštis.

Fosforas gamtoje. Šis elementas sutinkamas daugiausia gamtoje fosfatų pavidalu. Svarbiausias gamtos fosfatas yra kalcio fosfatas, arba fosforitas $Ca_3(PO_4)_2$, kurio dideli sluogsniai randami Alžyre, Floridoj, Belgijoj ir kt. Kalcio fosfatas sudaro svarbiausią sudedamąją gyvulių kaulų ir dantų dalį. Daug kur randamas išsiplėtęs mineralas — apatitas $Ca_5F(PO_4)_3$, užtinkamas dideliais sluogsniais Kanadoje; jis sudaro žymią sudedamąją uolų dalį. Sudėtingieji organiški fosforo junginiai — esminės sudedamosios protoplazmos ir nervų bei smegenų substancijos dalys.

Gaminimas. Fosforą surado (1669) Hamburgo pirklys ir alchemikas B r a n d a s, destiliuodamas išgarinto šlapalo liekaną. Jo gaminimą iš kaulų ir pelenų pirmiausia nurodė Scheelė (1777 m.). Kaulai susideda iš bemaž 58% kalcio fosfato. Išskirti klijui, kaulai virinami vandeny, duodant tam tikrą spaudimą; paskui jie sausai destiliuojami. Gaunamas kaulų aliejus ir liekana, anglies ir fosforo rūgšties kalkių mišinys, kuris vartojamas cukrui rafinuoti spalvos atimama medžiaga. Galiausiai kaulų angliai **kalcinuojami**, t. y. sudeginamos visos degamosios medžiagos, kad pasiliktų tik **kaulų pelenai**. Pirma fos-

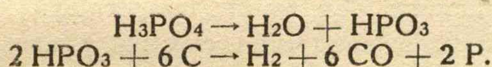
foras buvo gaminamas iš šių pelenų; dabartiniu laiku šiam reikalui imamas pigesnis gamtoje randamas kalcio fosfatas.

Susmulkintų kaulų pelenų, arba kalcio fosfato, mišinys su sieros rūgštimi (lyg. svoris 1,5 iki 1,6) kaitinamas garais mediniame kubile:

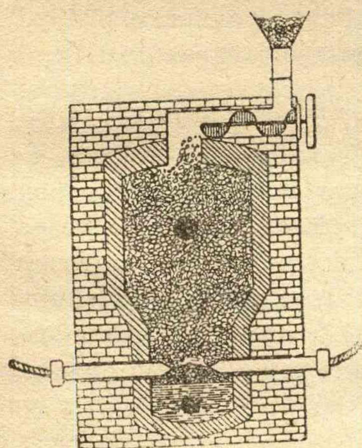


$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_3PO_4 + 3\,CaSO_4.$$

Kalcio sulfatas šildomas iš dalies iškrinta. Gautas po nufiltravimo skystis išgarinamas švino lėkštėse. Čia, dar tirpiny būdamas, kalcio sulfatas iškrinta, ir gaunama nešvari fosforo rūgštis sirupo pavidalu. Šis sirupas maišomas su medžio pjuvenomis arba su anglimi, ir mišinys iš pradžių šildomas iki vidutiniškos temperatūros, o paskui destiliuojamas molio retortose. Čia vyksta vienas po kito du procesu. Fosforo rūgštis, nustodama vandens, pereina į metafosforo rūgštį; metafosforo rūgštis redukuojama anglimi į fosforą, kuris išsiskiria drauge su anglies oksidu:



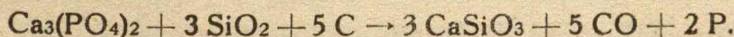
$$H_3PO_4 \rightarrow H_2O + HPO_3$$
$$2\,HPO_3 + 6\,C \rightarrow H_2 + 6\,CO + 2\,P.$$



91 pieš.

Destiliacijai reikia balto įkaitinimo temperatūros; iš vamzdžio pavidalo molinės retortos garai leidžiami pro vamzdį į šaltą vandenį, kur susirenka fosforas.

Daug paprasčiau fosforas gaminamas elektros krosnies pagalba. Kalcio fosfatas sumaišomas tinkama proporcija su anglimi ir silicilio dijoksidu (smėliu), ir mišinys tuojau dedamas į krosnį (91 pieš.). Šiai reakcijai reikalingą labai aukštą temperatūrą duoda kintamosios srovės šviesos lankas, susidaręs tarp anglies elektrodų. Gautasis skystų cindrų (šlakų) pavidalo kalcio silikatas laikas po laiko šalinamas. Dujų pavidalo produktai, o drauge su jais ir fosforas, išsiskiria pro vamzdį; fosforas kondensuojamas po vandeniu.



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C \rightarrow 3\,CaSiO_3 + 5\,CO + 2\,P.$$

Mes galime fosfatą laikyti junginiu, pasidariusiu iš dviejų oksidų ($3CaO. P_2O_5$). Kalcio oksidas jungiasi su silicio rūgštimi, o fosforo rūgšties anhidridas redukuojamas. $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$.

Išvalytas fosforas pilamas į laibus alavo arba stiklo vamzdžius, įdėtus šaltame vandenyje, kur jie įgauna lazdelių pavidalą.

Elektros krosnis. Elektros krosnis yra **elektrotermiškas** aparatas, kuriame šilima, gauta, susidarius tarp anglies elektrodų šviesos lankui, vartojama chemijos ir metalurgijos procesams įvykdyti. Šios šviesos lanko krosnys turėjo didelės reikšmės naujausiam daugelio neorganiškosios pramonės šakų išsivystimui. Bet yra ir kitos rūšies elektros krosnių, vadinamų priešinimosi krosnimis, kur elektros srovė leidžiama pro tinkamai paruoštą lydinį — priešinimosi masę — ir tokiu būdu gaunama labai aukšta temperatūra. Naujausioji elektros krosnių rūšis, naudojama elektros plienui gauti, yra indukcijos krosnys; jos yra srovės transformatoriai, kurių antrinę ritę (špūlę) gamina pats lydinys, o pirminė ritė gauna jau labai įtemptą kintamąją srovę.

Fiziškosios savybės. Yra visai skirtingos fosforo rūšys: paprastasis arba bespalvis fosforas ir raudonasis fosforas. **Bespalvis** (baltas, geltonas, oktaedriškas) **fosforas,** tegaunamas aukščiau aprašytuoju būdu, iš pradžių būna skaidrus ir bespalvis, bet šviesoje jo paviršius aptraukiamas raudono fosforo sluogsniu. Jis lydosi 44°, o verda 287° temperat. Jo molekulinis svoris 313° temperat. yra 128, o baltai įkantintoje temperatūroje 119,8. Kadangi fosforo atominis svoris yra 31, tai jo molekula šių temperatūrų ribose yra P_4. 1700° temperat. molekulinis svoris lygus 91,2, tad, matyti, fosforo molekula iš dalies disocijuoja į P_2. Tirpiny fosforo molekula taip pat turi formulą P_4. Bespalvis fosforas labai lengvai tirpsta anglies sulfide, kiek sunkiau—etere ir kituose organiškuose tirpikliuose, o vandenyje visai netirpsta. Jis nepaprastai nuodingas: mažiau kaip 0,15 gr. jau pavojinga. Fosforo garai, ilgiau veikdami organizmą, sukelia nekrozą, t.y. kaulų apmirimą; šia liga serga degtukų fabrikų darbininkai, kurie degtukų galveles dirba iš geltono fosforo. Jiems ypačiai nugenda žandikaulis ir dantys.

Raudonasis fosforas yra raudoni milteliai, kurie susideda iš mažų lentelės pavidalo krištolų (lyg. svoris 2,1 — 2,28). Jis gaunamas, kaitinant geltoną fosforą iki maždaug 250° inde, iš kurio pašalintas oras. Dar greičiau kitimas vyksta kiek augštesnėje temperatūroje. Kadangi čia išsiskiria dideli šilimos kiekiai, tai reakcija dažnai vyksta labai smarkiai, ir didelė fosforo dalis išlekia. Jodo pėdsakų akivaizdoj kitimas labai pagreitėja ir vyksta net šaltyje.

Raudonasis fosforas nesilydo, o betarpiškai virsta garais. Jo garai nesiskiria nuo geltonojo fosforo garų. Raudonasis fosforas netirpsta anglies sulfide, nė kituose tirpikliuose. Jis nėra nuodingas; jis skiriasi nuo geltono fosforo tuo, jog jo nereikia laikyti po vandeniu, norint neduoti jam užsidegti savaime.

Metalinis fosforas gaunamas šaldant fosforo tirpinį išlydytame švine (Hittorf'as), tamsiaspalvių, metališkai blizgančių krištolų pavidalu (lyg. svoris 2,34). Galimas daiktas, kad raudonasis fosforas yra kietas bespalvio ir metalinio fosforo tirpinys (žiūrėk 276 pusl.).

Chemiškosios savybės. Geltonasis fosforas betarpiškai jungiasi su halogenais; reakcija yra labai smarki. Su deguonimi jis šaltyje lėtai reaguoja. Daugelis metalų, šildomi su fosforu, sudaro junginius. Fosforui iš lėto jungiantis su atmosferos deguonimi, pasireiškia mažutė šviesa, nors oksidacija vyksta žemoje temperatūroje, — elemento pavadinimas (graik. φῶς — šviesa, φέρω — nešioti) mums kaip tik ir primena šią savybę. Matyti, chemiškoji energija oksiduodamasi, iš dalies, virsta spinduliuojamąja energija šilimos vietoje. Tenka pabrėžti įdomus faktas, kad fosforo šviesa lygiai taip pareina nuo deguonies koncentracijos, kaip ir nuo temperatūros. Pav., fosforas nešviečia gryno deguonies atmosferoje žemiau 27°. Bet jei deguonies spaudimas sumažinamas iki 200 mm. arba dar daugiau, praskiedžiant deguonį azotu arba dalį deguonies ištraukiant, tai fosforescencija pasireikš jau paprastoje temperatūroje. Tuo aiškinamas fosforo švietimas ore. Fosforescencija galima panaikinti terpentino aliejaus garais ir kitomis medžiagomis. Visi šie reiškiniai yra, matyti, laikinasis fosforo trioksido susidarymas, kurio garai turi irgi tų pačių savybių.

Fosforo elgimosi skirtumas gryname ir praskiestame deguonyje galima įrodyti tokiu būdu: dvi filtruojamojo popieriaus juostelės sušlapinamos

tirpiniu fosforo sieros anglyje; viena juostelė, kuri kabo ore, užsidega, kai tik tirpiklis išgaruoja; kita juostelė, kabanti deguonies atmosferoje, nekinta; ji užsidega tik tada, kada pašalinamas deguonies pripildytas indas.

Fosforui iš lėto oksiduojantis, susidaro ozono, bet šios reakcijos prigimtis tuo tarpu dar neišaiškinta.

Chemiškosios raudonojo fosforo savybės. Raudonajam fosforui besigaminant iš bespalvio, išsiskiria šilimos, per tai jo energijos kiekis sumažėja. Jis taip pat ne toks aktingas, kaip bespalvis. Raudonasis fosforas užsidega ore tik aukščiau 240°, o paprastasis — nuo 35° iki 45°. Iš tikrųjų, fosforo garai jungiasi su deguonimi; taigi, raudonojo fosforo garų spaudimas mažas. Kai bespalvio fosforo garų spaudimas lygus 760 mm. (269° temper., t.y. virimo taško), tai raudonojo fosforo garų spaudimas dar tebėra labai nežymus.

Faktas, kad geltonasis fosforas gali būti nepakitęs ilgą laiką, o šviesoje kinta labai nežymiai, rodo, kad virtimas pastovesniu fosforu sulėtėja, kai temperatūra žema (35 pusl.). Santykiavimas abiejų fosforo rūšių visai skiriasi nuo rombinės ir monoklininės sieros santykiavimo (275 pusl.). Siera turi apibrėžtą perėjimo tašką (96°): aukščiau jo vienas stovis visiškai nyksta, o žemiau — kito stovio negali būti. Abi fosforo rūši tokio perėjimo taško neturi. Raudonasis fosforas pastovesnis visose temperatūrose, kuriose gali būti ir geltonasis. Geltonasis fosforas virsta raudonuoju, bet priešingas reiškinys nepastebimas. Pagal laipsniais einančių reakcijų taisyklę (354 pusl.) reikia tikėtis, kad iš fosforo garų iš pradžių pasigamins geltonasis fosforas raudonojo vietoje; taip, iš tikrųjų, ir yra. Šiuo netiesioginiu būdu galima paversti raudonasis fosforas bespalviu.

Kai elementas pasireiškia dviem arba daugiau stovių, tai šie stoviai paprastai vadinami a l o t r o p i š k o m i s m o d i f i k a c i j o m i s. Šis pavadinimas taikomas deguoniui ir ozonui, kurie, iš tikrųjų, yra chemiškai skirtingos medžiagos, be to, geltonajam ir raudonajam fosforui, kurie, tur būt, taip pat vienas nuo antro chemiškai skiriasi. Tačiau, šis terminas irgi taikomas rombinei ir molekulinei sierai, kurios tesiskiria tik fiziška. Taigi, šis terminas apima įvairiausių rūšių reiškinius. **Alotropiškosios medžiagos modifikacijos turi vienodą chemišką sudėtį, bet skirtingą laisvosios, arba naudingosios, energijos kiekį;** tad jų fiziškos ir chemiškos savybės yra skirtingos.

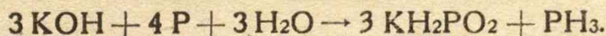
Jei alotropiškosios modifikacijos turi tam tikras temperatūros ribas; kuriose jos yra pastovios; tai tada vadinamos e n a n t i o t r o p i š k o m i s modifikacijomis (siera); jei viena modifikacija visuomet esti nepastovi (bespalvis fosforas), tai turime m o n o t r o p i j ą.

Fosforo pritaikinimas. Didžiausioji prekybinio fosforo dalis suvartojama degtukams dirbti. Iš pradžių (1812 m.) degtukai buvo dirbami tokiu būdu. Lazdelės, aptrauktos siera, buvo merkiamos į kalio chlorato ir cukraus mišinį; kad jos užsidegtų, jos buvo kišamos į bonką su koncentruotu sieros rūgštimi su· šlapintu asbestu. Vėliau (1827 m.) fosforo degtukai išstūmė visus kitus. Lazdelės mašinomis suskirstomos ant lentų taip, kad tik jų galeliai būtų iškišti, ir įmerkiamos į sulydytą sierą arba parafiną. Degtuko užsidegamoji masė susideda bemaž iš 5% fosforo, 50% švino superoksido ir dekstrino arba klijaus, kuris visa tai jungia. Masė, paruošta iš šių medžiagų, uždedama lygiu sluogsniu ant lentos, o standžiai sudėstytos rėmuose lazdelės įmerkiamos vieną arba du kartu į mišinį. Šios lazdelės, trinamos į šiurkštų paviršių[1], užsidega. Paskutiniu laiku fosforo vietoje vartojamas fosforo sulfidas P_4S_8, nes šis junginys visai nepavojingas.

Vadinamųjų „nepavojingų" degtukų galvelės susideda iš kalio chlorato arba kalio bichromato, sieros arba stibio sulfido, trupučio stiklo miltelių trynimui padidinti, ir iš klijaus. Degtukų dėžutės trinamasis paviršius sudarytas iš plono sluoksnio stibio trisulfido su raudonu fosforu ir klijaus mišinio. Kad nudegę degtukai iki galui nesudegtų, viršutiniai jų galeliai kartais sumirkomi alūno arba natrio fosfato tirpiniu.

Nedideli geltonojo fosforo kiekiai vartojami žiurkių nuodams, šiam tikslui jis, paprastai, maišomas su riebalais, kurie jį tirpina, ir su miltais.

Fosforo vandenilis. (Hidrofosfidai). Yra žinomi trys fosforo vandenilio junginiai: fosfinas PH_3 (dujos), skystas fosforo vandenilis P_2H_4, kuris galima laikyti hidrazino (N_2H_4) analogu, ir kietas hidridas $P_{12}H_{16}$. **Fosfinas** nesigamina paprastomis sąlygomis, betarpišku elementų susijungimu. Jis iš lėto susidaro veikiant vandeniliu in statu nascendi geltonąjį fosforą 70° temperat. Šios dujos dar galima gauti, virinant geltoną fosforą su kokiu nors stipriu šarmu; čia susidaro ir hipofosfitas:



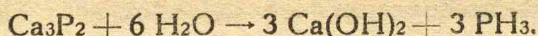
$$3\,KOH + 4\,P + 3\,H_2O \rightarrow 3\,KH_2PO_2 + PH_3.$$

---

[1] Dabar bespalvis fosforas vartoti degtukų gamybai įstatymu draudžiama.

Gautos šiuo būdu dujos turi didelį skystojo fosforo vandenilio kiekį, kuris ore pats užsidega, tat ir mišinys, išeidamas iš vamzdžio oran, tuojau užsidega. Sprogimui apsaugoti, oras prieš šildant turi būti išstumtas iš kolbos vandeniliu arba šviečiamomis dujomis. Šis produktas taip pat turi laisvojo vandenilio, kurio kiekis didėja, vykstant reakcijai, nes kalio hipofosfitas redukuoja vandenį: $KH_2PO_2 + KOH + H_2O \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_2$

Paprastai šios dujos gaminamos iš kalcio fosfido ir vandens:



$$Ca_3P_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Ca(OH)_2 + 3\,PH_3.$$

Šis procesas panašus į vandens veikimą magnio nitrido (322 pusl.); ten susidaro amonijakas. Kadangi kalcio fosfidas nepastovios sudėties junginys, tai, apskritai, iš jo gaunamas visų trijų hidridų mišinys. To dėliai dujos leidžiamos pro stipriai atšaldytą vamzdį; skystas junginys kondensuojasi, ir gaunamas beveik grynas fosfinas.

Fosfinas bespalvės dujos, kurios pašildytos lengvai skaidosi sudedamosiomis dalimis. Jisai taip pat lengvai dega. Fosfinas nepaprastai nuodingas ir, priešingai amonijakui, netirpsta vandenyje, taip pat nėra žinomas jo joks amonio hidroksidą atitinkąs junginys. Fosfinas, kaip ir amonijakas, jungiasi su halogenų vandenilio rūgštimis; tačiau jis su deguonies rūgštimis, priešingai amonijakui, junginių nesudaro. Fosfinas veikia kaikuriuos metalų druskų tirpinius, nusodindamas metalų fosfidus:



$$3\,CuSO_4 + 2\,PH_3 \rightarrow Cu_3P_2 + 3\,H_2SO_4.$$

Skystas **fosforo vandenilis** verda 57° temperat. Iš jo garų tankumo gauta molekuliniam svoriui formula P_2H_4. Jis nesudaro druskų ir tuo visiškai skiriasi nuo hidrazino. Paliktas šviesoje, jis susiskaido į fosfiną ir kietą fosforo vandenilį.

Fosfonio junginiai. Jodo vandenilis jungiasi su fosfinu į bespalvę kietą medžiagą, kuri kristalizuojasi gražiomis stipriai šviesą laužiančiomis, kvadratinėmis prizmomis: $PH_3 + HJ \rightarrow$ $\rightarrow PH_4J$. Ir chloro vandenilis jungiasi su fosforo vandeniliu, bet tik tada, kai abejos dujos stipriai atšaldytos šaltu mišiniu, arba kai jos sumaišomos 14° temperat. ir duodamas bendras 18 atmosferų spaudimas. Spaudimą mažinant, tuoj įvyksta greita disocijacija. Disocijacija yra vienas tų daugelio

atsitikimų, kur reakcija, absorbuodama šilimą, vis dėlto vyksta pati (palyg. 13 pusl.).

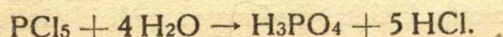
Analogiškai amonio junginiams, šie junginiai vadinami fosfonio jodidu ir fosfonio chloridu. Bet jie visai skiriasi nuo tam tikrų amonio junginių, nes PH'_4 jonas nepastovus. Paliesdami vandenį, jie skaidosi sudedamosiomis savo dalimis; čia halogeno vandenilis tirpsta, o fosfinas išsiskiria dujų pavidalu.

Fosforo halogenų junginiai. Yra tikrai įrodytas štai šių halogenų junginių buvimas:

. .	. .	. .	P_2J_4 (kieta medž.)
PF_3 (dujos)	PCl_3 (skystis)	PBr_3 (skystis)	PJ_3 (kieta medž.)
PF_5 (dujos)	PCl_5 (kieta medž.)	PBr_5 (kiet.med.)	. . . .

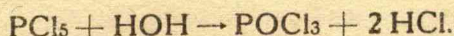
Šie visi junginiai galima pagaminti betarpiškai jungiant elementus. Jie, palyginti, pastovesni už analogiškus azoto junginius. Vandeniu jie visai suskaidomi; skaidant susidaro fosforo deguonies rūgštis ir halogeno vandenilis (žiūrėk žemiau). Šia reakcija jau esame pasinaudoję bromo vandeniliui (152 pusl.) ir jodo vandeniliui (158 pusl.) gaminti.

Fosforo trichloridas gaminamas, leidžiant chloro dujas ant bespalvio fosforo. Jungimasis vyksta, besidarant mėlynai liepsnai. PCl_3 nudestiliuojamas. Jis skystis, verdąs 76° temperat. Veikiant chloro pertekliumi, susidaro **fosforo pentachloridas,** balta, kieta medžiaga. Drėgname ore abu chloridu susiskaido, gamindami druskos rūgšties debesėlius. Fosforo pentachloridas vandens suskaidomas tokiu būdu:



$$PCl_5 + 4\,H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5\,HCl.$$

Su ribotu vandens kiekiu fosforo pentachloridas gamina fosforo oksichloridą[1]:

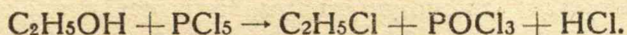


$$PCl_5 + HOH \rightarrow POCl_3 + 2\,HCl.$$

Ši fosforo pentachlorido reakcija su vandeniu bendro pobūdžio; ji tinka daugumui hidroksilinių junginių. Su alkoliu, kuris savo sudėtimi nuo vandens skiriasi tuo, kad jame, vandenilio vietoje sujungta su hidroksiliu etilio grupė (C_2H_5), fosforo

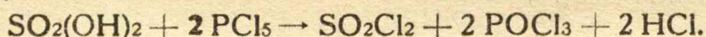
[1] Fosforo oksichloridas yra mišinys fosforo rūgšties anhidrido ir chloro vandenilio.

pentachloridas gamina chloro etilį, fosforo oksichloridą ir chloro vandenilį:



$$C_2H_5OH + PCl_5 \rightarrow C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

Šitaip reaguoja beveik visi hidroksilų turintieji anglies junginiai, tad šia reakcija kaip tik ir naudojamasi šiai grupei junginy įrodyti. Taip elgiasi ir neorganiškieji junginiai. Pav., bevandenė sieros druska gamina chloro sulfono rūgštį arba ir sulfurilochloridą, kuris galima atskirti nuo fosforoksichlorido frakcijonuota destiliacija:



$$SO_2(OH)_2 + 2\,PCl_5 \rightarrow SO_2Cl_2 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Fosforo pentachloridas turi 140° temperat. 760 mm. garų spaudimą. Taigi, šioj temperatūroj jis tiesiog nesilydydamas virsta garais (jis, taip sakant, verda), ir kondensuojasi, tiesiog k i e t u k ū n u. Ši ypatingos rūšies destiliacija vadinama **sublimacija.** Kai spaudimas didesnis už vieną atmosferą, fosforo pentachloridas lydosi 148° temperat. Taigi, šiuo atsitikimu kietos medžiagos garų spaudimas atsitiktinai turi vieną atmosferą, prieš pasiekdamas lydymosi tašką. Su tokiu pat reiškiniu esame susidūrę, nagrinėdami sieros trioksidą (386 pusl.).

Fosforo pentachloridas (palyg. 140 pusl.) ir fosforo pentabromidas, garuodami, iš dalies disocijuoja:



$$PBr_5 \rightleftarrows PBr_3 + Br_2.$$

Kadangi bromidų yra bespalvių, o bromo garai turi rusvą spalvą, tai šiuo procesu galima naudotis **vienos reaguojančiųjų medžiagų didėjančios koncentracijos veikimui,** kurs yra sistėmoje, iliustruoti. Imama du lygaus tūrio vamzdžiu, turinčiu lygiu fosforo pentabromido kiekiu. Į vieną vamzdį įdedamas mažas fosforo tribromido kiekis ir paskum abu vamzdžiu užlydoma. Jei abu vamzdžiu dabar bus pašildytu vienodai, tai vieno vamzdžio turinys nusidažys silpniau, nes priešingoji reakcija suvartoja didesnę bromo dalį.

Fosforo oksichloridas lengva pagaminti iš fosforo trichlorido ir chlorato: $KClO_3 + 3PCl_3 = 3POCl_3 + KCl$. Ši reakcija būna labai smarki. Fosforoksichloridas — skystis, verdąs 107° temperat. Su vandeniu pamažėl sudaro fosforo rūgštį ir HCl.

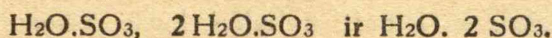
Fosforo oksidai. Fosforo oksidai yra: trioksidas P_4O_6, pentoksidas P_2O_5 ir tetroksidas P_2O_4(ir P_2O).

Pentoksidas — balti milteliai, kurie gaunami degant fosforui deguonies pertekliuje. Su vandeniu jis jungiasi labai smarkiai, gamindamas metafosforo rūgštį, ir dėl to jis vadinamas **Fosforo rūgšties anhidridu:** $P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$. Laboratorijoje šia savybe naudojasi dujoms džiovinti (56 pusl.) arba vandeniui iš junginių pašalinti (193 pusl.). Garų tankumu nustatyta, kad pentoksido formula yra P_4O_{10}, bet visas jo chemiškas savybes gerai išreiškia ir paprastesnioji šių dviejų formulų.

Trioksidas gaunamas fosforą deginant vamzdyje, leidžiant apribotą oro kiekį. Tai yra balta, kieta medžiaga, kuri lydosi 22,5° ir verda 173° temperat. Kadangi jis lakus, tai destiliacija jis galima lengvai atskirti nuo pentoksido. Ši operacija turi būti atliekama aparate, iš kurio pašalintas oras, nes trioksidas pats jungiasi su deguonimi. Kaip rodo trioksido garų tankumas, jo formula yra P_4O_6. Šiai formulai duodama pirmenybė prieš paprastesniąją, nes P_4O_6 visai iš lėto jungiasi su šaltu vandeniu į fosforitinę rūgštį, kurios jis yra anhidridas. Su karštu vandeniu P_4O_6 reaguoja smarkiai, bet didžiausioji fosforitinės rūgšties dalis skaidosi, gamindama fosfiną, raudoną fosforą, hipofosforitinę rūgštį ir fosforo rūgštį. 440° temperat. šis oksidas susiskaido į P_2O_4 ir raudoną fosforą.

Fosforo rūgštys. Žinomos keturios skirtingos fosforo rūgštys, kuriose, matyti, pasireiškia ir keturi skirtingi fosforo oksidacijos laipsniai. Aukščiausiajam laipsniui atstovauja trys rūgštys: ortofosforo rūgštis H_3PO_4, pirofosforo rūgštis $H_4P_2O_7$ ir metafosforo rūgštis HPO_3; jos skiriasi HO kiekiu. Likusios rūgštys yra menkesnės reikšmės. Jų tarpe yra fosforitinė rūgštis (H_3PO_3), hipofosforo rūgštis ($H_4P_2O_6$) ir hipofosforitinė rūgštis (H_3PO_2).

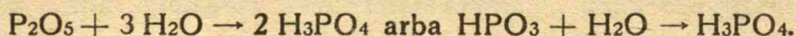
Fosforo rūgštis. Trys skirtingosios fosforo rūgštys galima vaizduotis susidariusios jungiantis fosforo pentoksidui su įvairiais vandens kiekiais. Daugely minėtų atsitikimų iš rūgšties anhidrido ir vandens susidaro tik viena rūgštis. Pav., azoto težinoma tik viena rūgštis, kuri gaunama iš vienos molekulos anhidrido ir vienos molekulos vandens: $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$. Ir sieros rūgštis susideda iš vienos molekulos sieros rūgšties anhidrido ir vienos molekulos vandens: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$; bet, be to, dar žinome hidratą $H_2SO_4 . H_2O = H_4SO_5$ ir pirosieros rūgštį $H_2S_2O_7$. Šias tris rūgštis galime rašyti ir šiuo būdu:



$$H_2O.SO_3, \quad 2\,H_2O.SO_3 \quad \text{ir} \quad H_2O.\,2\,SO_3.$$

Perjodato rūgšties (196 pusl.) žinoma visa eilė sudėtinių rūgščių arba jų druskų.

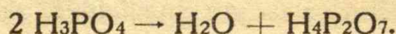
Fosforo rūgšties anhidridas su vandeniu sudaro tirpinį; jį išgarinus, pasilieka stiklo pavidalo kieta metafosforo rūgštis HPO_3. Ši rūgštis yra $H_2O.\,P_2O_5$. Bet, jei tirpinys paliekamas kelias dienas stovėti, arba jei jis virinamas su trupučiu praskiestos azoto rūgšties, kurios vandenilio jonai veikia kaip katalizatoriai, tai išgarinus pasilieka ortofosforo rūgštis H_3PO_4:



$$P_2O_5 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_3PO_4 \text{ arba } HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4.$$

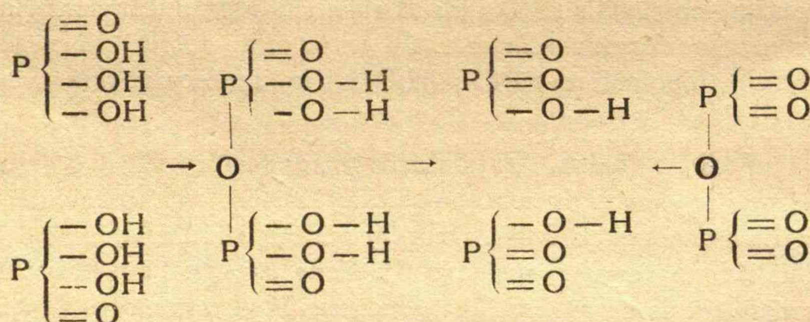
Ši rūgštis yra $3H_2O.\,P_2O_5$; daugiau kaip su trimis molekulomis vandens P_2O_5 nesijungia.

Priešingai, jei laikysime ortofosforo rūgštį kurį laiką 255° temperatūroj, tai ji iš lėto neteks vandens, ir gausime pirofosforo rūgštį $H_4P_2O_7$:



$$2\,H_3PO_4 \rightarrow H_2O + H_4P_2O_7.$$

Ši rūgštis yra $2H_2O.\,P_2O_5$. Atėmus dar vieną molekulą vandens, gaunama metafosforo rūgštis, kurios negalima skaidyti į fosforo pentoksidą ir vandenį. Tirpdama vandeny, pirofosforo rūgštis vėl iš lėto prijungia vandens molekulas, gamindama ortorūgštį. Pirorūgštis, matyti, gaminasi ne iš metarūgšties, prijungus vandens, o tik iš ortorūgšties, netekdama vandens. Visų šių junginių tarpusavio santykius aiškiai vaizduoja struktūrinės formulos:



Vandens prijungimas arba netekimas fosforo valentingumui jokios įtakos neturi.

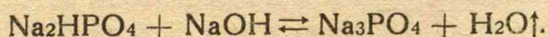
Pirosieros rūgštis ir jos druskos vandeny skaidosi, gamindamos atitinkamą sieros rūgštį ir rūgščius sulfatus; kitais žo-

džiais tariant, jonas S_2O_7 negali egzistuoti. Jonai PO_4''', PO_3' ir P_2O_7''', priešingai, palyginti, pastovūs; tai liudija rūgščių ir ypač druskų tirpinių savybės.

Ortofosforo rūgštis H_3PO_4 ir jos druskos. Kaip matėme, kalcio fosfatas yra pirmykštė medžiaga, iš kurios gaminama parduodamoji, nešvari fosforo rūgštis. Gryna ortofosforo rūgštis galima gauti, virinant raudoną fosforą su vidutiniškos koncentracijos azoto rūgštimi; išgarinus vandenį ir azoto rūgšties perteklių, lieka balta krištolinė rūgštis, kuri lydosi, būdama ore.

Ši rūgštis daug silpnesnė už sieros rūgštį ir ypač disocijuota jonais $H^{\cdot}$ ir H_2PO_4'. Jonas H_2PO_4', iš dalies, suskaidyta į $H^{\cdot}$ ir HPO_4''; apie tai sprendžiama iš to, kad natrio druskos NaH_2PO_4 tirpinys dar turi rūgščių reakcijas. Jonas HPO_4'' vargu bau disocijuotas, nes druskos Na_2HPO_4 tirpinys reaguoja šarmiškai.

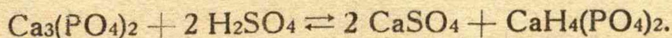
Būdama tribazė rūgštis, ortofosforo rūgštis gamina trejopos rūšies druskas: NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 ir Na_3PO_4. Jos atitinkamai vadinamos **pirminiu, antriniu ir tretiniu** (arba mono —, di—, tri-) natrio ortofosforatu. Pirminis natrio fosfatas turi aiškiai rūgščią reakciją. Antrinis — silpnai šarminis, nes vandens vandenilio jonai susjungia su jonu H_2PO_4'' į joną H_2PO_4' (palyg. 254 pusl.). Tretinis fosfatas esti pastovus, būdamas kietas; jis gaminamas, garinant antrinio fosfato ir natrio hidroksido tirpinį:



$$Na_2HPO_4 + NaOH \rightleftarrows Na_3PO_4 + H_2O\uparrow.$$

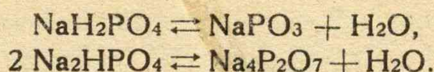
Tretiniam fosforui tirpstant vandenyje, reakcija vyksta priešinga kryptimi (palyg. 281 pusl.). Taip pat žinoma mišrųjų fosfatų, ypač natrio amonio fosfatas $NaNH_4HPO_4$ ir netirpstąs magnio amonio fosfatas $MgNH_4PO_4$.

Pirminis kalcio fosfatas, kuris prekyboje žinomas „superfosfato" vardu, vartojamas trąšoms. Trikalciofosfatas netirpsta ir dėl tos priežasties augalų sunkiai suvartojamas. Veikiant sieros rūgštimi, jis paverčiamas tirpstančiu „superfosfatu":



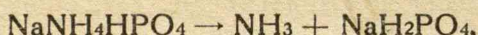
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Tretiniai fosfatai šildomi nekinta. Kaitinami pirminis ir antrinis fosfatai, kaip ir pati fosforo rūgštis, atskelia vandenį. Tirpstant reakcijos produktams vandeny, procesai iš lėto vyksta priešinga kryptimi:



$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows NaPO_3 + H_2O,$$
$$2\ Na_2HPO_4 \rightleftarrows Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Šiuo būdu gaunamas natrio metafosfatas ir pirofosfatas; tai, iš tikrųjų, paprasčiausias jų gaminimas, nes pačios rūgštys tirpinyje nelabai pastovios ir persilpnos, kad galėtų būti tiksliai neitralizuojamos. Fosforo rūgšties amonio druskos kaitinamos nustoja amonijako ir vandens (palyg. 326 pusl.). Natrio amonio fosfatas, nustodamas amonijako, iš pradžių pereina į pirminį natrio fosfatą:



$$NaNH_4HPO_4 \rightarrow NH_3 + NaH_2PO_4,$$

o ši druska, nustodama vandens, virsta metafosfatu.

Pirofosforo rūgštis $H_4P_2O_7$. Ši rūgštis gaunama, šildant ortofosforo rūgštį; bet ji gryna galima gauti, gaminant iš natrio pirofosfato sunkiai tirpstančią švino druską ir nusodinant sieros rūgštimi švino joną. Ši rūgštis keturiabazė, tad joje keturi vandenilio jonai gali būti pavaduoti metalais; tačiau, žinomos tik dvi šios rūgšties druskos: normali druska $Na_4P_2O_7$ ir druska, kurioje pusė vandenilio pavaduota metalu, $Na_2H_2P_2O_7$.

Metafosforo rūgštis HPO_3. Ji žinoma prekyboje „stiklo pavidalo fosforo rūgšties" vardu ir paprastai parduodama skaidrių lazdelių pavidalu. Ji gaunama, kaitinant ortofosforo rūgštį arba betarpiškai jungiant fosforo pentoksidą su trupučiu šalto vandens. Esant augštai temperatūrai, ji išgaruoja; jos garų tankumas atitinka formulą $(HPO_3)_2$. Buvimas kaikurių kompleksinių metafosforo rūgšties druskų liudija, kad šios molekulos linksta prie asocijacijos.

Natrio metafosfatas, vartojamas analize, gaunamas mažo rutulėlio pavidalu, kaitinant amonio natrio fosfatą ant platinos vielos. Jei tokį rutulėlį, kuris vadinamas **fosforo druskos perlu,** kaitinsime su įvairių metalų oksidų pėdsakais Bunzeno liepsna, tai įvairūs oksidai jį nevienodai nudažys. Šis procesas mums paaiškės, kai prisiminsime, kad natrio metafosfatas prijungia vandenį, gamindamas pirminį natrio ortofosfatą: $NaPO_3 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_4$. Esant aukštesnėms temperatūroms, jis visai panašiai prijungia kitų elementų oksidus; tuo būdu susidaro mišrieji ortofosfatai. Pav., su vario oksidu natrio metafosfatas sudaro mėlynai nudažytą vario natrio fosfatą:



$$NaPO_3 + CuO \rightarrow NaCuPO_4.$$

Skirtingos reakcijos. Įpylus į ortofosfato tirpinį sidabro nitrato tirpinio, susidaro geltonos sidabro ortofosfato Ag_3PO_4 nuosėdos; iš pirofosforo rūgšties druskų tirpinių nusodinamas baltas sidabro pirofosforas $Ag_4P_2O_7$. Metafosfatų tirpiniai taip pat sudaro baltas nuosėdas $AgPO_3$. Metafosforo rūgštis koaguluoja skaidriu baltymo tirpiniu ir tuo skiriasi nuo pirmo fosforo rūgšties.

Jautrią reakciją ortofosforo rūgščiai arba, tikriau, jonui PO_4''' įrodyti turime, įdėję lašą jos tirpinio į amonio molibdato tirpinį praskiestoje azoto rūgštyje. Pašildžius susidaro gausios nuosėdos — amonio fosforo molibdatas $(NH_4)_3PO_4 \cdot 10MoO_3 \cdot Aq$. Įrodymo reakcija taip pat gali būti ir balto, netirpstančio amonio magnio fosfato susidarymas amonijako tirpinyje. Arseno rūgštis sudaro nuosėdas, kurios savo pavidalu ir sudėtimi panašios į šiuodu pastaruoju junginiu.

Fosforitinė rūgštis H_3PO_3. Fosforo trioksidas (P_4O_6) su vandeniu lėtai gamina fosforitinę rūgštį. Su karštu vandeniu ši reakcija vyksta nepaprastai smarkiai ir painiai (365 pusl.). Ši rūgštis taip pat galima gauti, veikiant vandeniu fosforo trichloridą, fosforo tribromidą arba fosforo trijodidą ir išgarinant tirpiklį:



$$PCl_3 + 3\,H_2O \rightarrow P(OH)_3 + HCl.$$

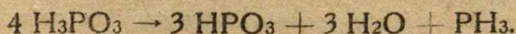
Kai drėgnas fosforas oksiduojasi ore, be fosforo ir hipofosforo rūgščių, susidaro ir ši rūgštis.

Kad ir turėdama tris vandenilio atomus, ši rūgštis dvibazė, ir tik du jos vandenilio atomu gali būti pavaduotu metalais. Šiam faktui iškelti aikštėn, duodama pirmenybė pirmajai šių dviejų formulų:



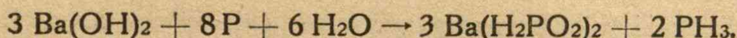
$$O{=}P\begin{cases}-H\\-O-H\\-O-H\end{cases}\qquad\qquad P\begin{cases}-O-H\\-O-H\\-O-H\end{cases}$$

Antrosios formulos, rodos, visi trys vandenilio atomai turėtų vienodas savybes, bet, žiūrint į pirmąją formulą, visai suprantama, dėl ko vienas H skiriasi nuo kitų dviejų, nes jis betarpiškai sujungtas su P ir neturi rūgšties savybių; tam pavyzdys PH_3. Fosforitinė rūgštis — stiprus redukuotojas: pav., ji išskiria sidabrą metalo pavidalu iš jo druskos tirpinių. Šildoma susiskaido į pastoviausią fosforo rūgštį — metafosforo rūgštį (palyg. 187 ir 300 pusl.), ir fosfiną:



$$4\,H_3PO_3 \rightarrow 3\,HPO_3 + 3\,H_2O + PH_3.$$

Hipofosforitinė rūgštis H_3PO_2. Kaip esame matę, šios rūgšties kalio druska susidaro, šildant fosforą su kalio šarmu (362 pusl.). Pačiai rūgščiai pagaminti fosforas šildomas su bario hidroksidu:



$$3\,Ba(OH)_2 + 8\,P + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Ba(H_2PO_2)_2 + 2\,PH_3.$$

Atsargiai pilant praskiestą sieros rūgštį, iš tirpinio iškrinta bario sulfatas. Išgarinus vandenį, lieka balta krištolinė rūgštis H_3PO_2. Ši rūgštis vienabazė, tad struktūrinė jos formula reikia taip rašyti: $O = P \begin{cases} -H \\ -H \\ -OH \end{cases}$. Ir ši rūgštis stiprus redukuotojas, nes jis stengiasi prijungti deguonį ir virsti fosforo rūgštimi.

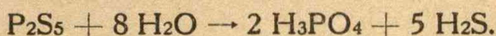
Hipofosforo rūgštis $H_4P_2O_6$. Kai fosforo lazdelės lėtai oksiduojasi drėgname ore, esant ribotam oro kiekiui būtent po stikliniu vožtuvu, tai, be fosforo rūgšties ir fosforitinės rūgšties, susidaro hipofosforo rūgštis; rūgštys susirenka vandens pripiltoje lėkštelėje stiklinio vožtuvo apačioje. Iš šių rūgščių mišinio galima, neitralizuojant soda, išskirti sunkiai tirpstąs hipofosforo rūgšties natris $Na_2H_2P_2O_6.H_2O$. veikiant bario chloridu, iš šios druskos gaunama bario druska, kuri su praskiesta sieros rūgštimi gamina netirpstantį bario sulfatą ir rūgštį $H_4P_2O_6$. Iš koncentruoto, esančio vakume, 30° temperatūros tirpinio išsikristalizuoja rūgštis $H_4P_2O_6 2H_2O$. Hipofosforo rūgštis, būdama tirpiny, skaidosi, ypač virinama su rūgštimis, į fosforo ir fosforitinę rūgštis. Hipofosforo rūgštis dar galima gauti, oksiduojant vario fosfidą, prie onodo sieros rūgšties tirpiny.

Fosforo sulfidai. Kaitinamas geltonasis fosforas su siera susijungia sprogimo smarkumu. Su raudonu fosforu reakcija vyksta ramiau. Jei šiedu elementu paimtu atitinkamu kiekio santykiu ir kaitinamu, tai susidaro **fosforo pentasulfidas** P_4S_{10}. Jis valomas destiliacija retortoje anglio dijoksido srovėje (žiūrėk žemiau). Destiliatas sukietėja, virsdamas geltona, krištoline mase, kuri lydosi 290° ir verda 515° temperat., Maždaug 600° temperat. jo garų tankumas beveik atitinka formulą P_2S_5.

Destiliacija kokių nors indiferentiškų dujų srovėje yra bendra priemonė destiliuoti, davus sumažintą spaudimą. Garų praskiedimas, kaip ir oro praretinimas, žemina parcijalinį jų spaudimą. Šis būdas turi tą patogumą, kad garai iš įkaitintų aparato dalių greičiau patenka į šaldytuvą, ir, tokiu būdu, sumažėja suskaidytoji dalis. Organiniai junginiai dažnai des-

tiliuojami vandens garų srovėje. Šis būdas taip pat įstengia atskirti labai lakius junginius nuo nelakiųjų.

Fosforo pentasulfidas vandens suskaidomas šaltyje, o į hidroksilus turinčius junginius jis reaguoja tik šildomas; šiuo atžvilgiu pentasulfidas panašus į fosforo pentachloridą(361 pusl.):



$$P_2S_5 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,H_3PO_4 + 5\,H_2S.$$

Kiti sulfidai, P_4S_3, P_4S_7, galima pagaminti, kaitinant jų sudedamąsias dalis tomis kiekio proporcijomis, kurios išreikštos jų formulomis.

Fosforo palyginimas su azotu ir siera. Nors fosforas ir azotas priklauso prie tos pačios perijodinės sistėmos grupės, tačiau šie elementai turi ir žymių skirtumų. Jų valentingumai vienodi. Tėra tik tas skirtumas, kad azotas — dujos ir turi tik vieną modifikaciją, o fosforas kieta medžiaga, pasireiškianti aktingąja ir neaktingąja modifikacija. Kai dėl skirtumų tarp fosfino ir amonijako (361 pusl.) ir tarp vieno ir antro halogenų junginių, jau buvo kalbėta. Azoto pentoksidas skaidosi pats, o fosforo pentoksidas — nepaprastai pastovus junginys. Azoto rūgštis, priešingai fosforo rūgštims, labai stipri rūgštis.

Antra, fosforas labai panašus į sierą. Abu jie — kietos medžiagos ir pasireiškia keliomis modifikacijomis. Abu sudaro su deguonimi ir chloru pastovius junginius. Jų vandenilio junginiai reaguoja į druskas, gamindami atitinkamus metalų fosfidus ir metalų sulfidus. Dar tenka konstatuoti tokie faktai: sieros vandenilis visai nesijungia su halogenų vandenilio junginiais; fosforo rūgštis sunku redukuoti, o sieros rūgštis redukuojama, palyginti, lengvai.

Pratimai:

1. Išaiškinkite, kokią reikšmę turėjo sieros rūgštis, užsidegant senoviniams degtukams (360 pusl).?

2. Kodėl kalio bichromato ir chloro vandenilio rūgšties (280 pusl.) mišinys būtų ne tiek tinkamas fosforo rūgščiai iš raudonojo fosforo gaminti, kiek azoto rūgštis?

3. Kodėl tretinis natrio fosfatas (266 pusl.) šildomas nesusiskaido? Kurie tretiniai fosfatai šildant suskaidomi?

4. Sustatykite lygtis antrinio ir tretinio natrio ortofosfato hidrolizui iš natrio sulfido hidrolizo pavyzdžio (281 pusl.)?

5. Kaip galima pagaminti $Ca_2P_2O_7$ ir $Ca(PO_3)_2$?

6. Kas susidaro, šildant a) natrio fosfitą Na_2HPO_3, b) bario hipofosfitą (370 pusl.)?

XXVII SKYRIUS.

Anglis ir anglio deguonies junginiai.

Chemiškieji elemento pažymiai. Prie anglio grupės priklauso šie elementai: anglis, silicis, titanas, cirkonis, germanis, alavas ir švinas; likusieji priklauso prie retųjų žemės grupės (toris, ceris ir t. t.). Augščiausias šių elementų valentingumas — keturi. Išskyrus silicį, jie dar ir dvivalenčiai.

Anglio junginių chemija nepaprastai plati ir sudėtinga. Ji paprastai vadinama organiškąja chemija, nes daugumas medžiagų, kurios sudaro gyvąjį organizmą ir jo gaminamos, yra anglio junginiai. Pirmiau buvo spėjama, kad jų negalima pagaminti dirbtiniu būdu, tai yra be gyvų organizmų; bet dabartiniu laiku jau sugebama daugelis naturalių organiškųjų medžiagų gauti iš paprastesnių arba iš elementų — **sinteze**; kitus organiškus junginius gaminti kol kas kliudo sunkumas, pareinąs nuo jų nepastovumo ir sudėtingumo. Antra, dabartiniu laiku jau pagaminta tūkstančiai junginių, neturinčių nieko bendro su gyvulių ir augalų gyvenimu, kurių daugelis — vaistai ir dažai.

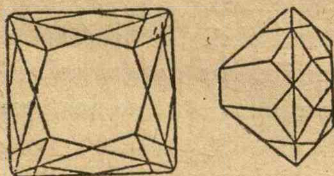
Anglis ypač sudaro junginius su vandeniliu ir deguonimi; be to, dar su azotu, halogenais ir siera.

Anglis.

Anglis gamtoje. Dedeli anglio kiekiai randami gamtoje laisvuoju pavidalu. Deimantas — gryniausias gamtos anglis, bet kiekio atžvilgiu jis paskutinėj vietoj. Artimiausias deimantui savo grynumu grafitas. Jo gamtoje randamas ribotas kiekis, ir jis dėl to — gerokai branginamas mineralas. Anglio yra daug pavidalų, kurie skiriasi įvairiu anglingumu. Šiek tiek šio elemento buvo surasta meteorituose.

Sujungto pavidalo anglio randama balų dujose, arba metane, CH_4, kuris sudaro svarbiausią sudedamąją naturalių dujų dalį. Mineralų aliejai beveik grynai susideda iš įvairių anglio ir vandens junginių. Žinomiausių metalų karbonatai, ypač kalcio karbonatas, kalkių akmuo ir dvigubas kalcio ir magnio karbonatas, vadinamasis dolomitas, sudaro ištisus geologiškuosius sluogsnius.

Deimantas. Deimantai, kurių randama Indijoj, Pietų Afrikoj, Borneo saloj ir Brazilijoj, kur-ne-kur išmėtyti metamorfozinės vulkaniškos kilmės uolienose, kurios, matyti, pasidavė antriniam pakitimui. Jų krištolai — taisyklingos sistėmos ir apdengti sluogsniu, slepiančiu jų blizgesį. Dažnai pastebimos krištolų formos, kurios yra oktaedro dariniai. Tenka pabrėžti, jog šios naturaliosios formos neturi nieko bendro su tomis pseudokrištolinėmis formomis, kurias suteikia akmeniui deimantų dailintojai. Taip antai, „brilijantas“ turi gana didelį lygų paviršių, sudarantį pamatą daugiakampei piramidai (92 pieš. rodo brilijantą iš dviejų pusių). Ši forma teikiama akmeniui, kad atspindėtų ko daugiausia šviesos iš jo vidaus. Deimantas turi labai didelę šviesos lūžimo savybę. Jis kiečiausias iš visų gamtoje randamų akmenų, išskyrus, gal būt, vieną dirbtinį boro junginį, ir tik kaikurie kiti junginiai, ypač korborundas, jam artimi kietumo atžvilgiu. Šia proga tenka pabrėžti, kad medžiagos kietumas matuojamas sutarta skale, kiek kuri medžiaga įbrėžia lygų kitų medžiagų paviršių. Deimanto briauna brėžia beveik kiekvieną kitą medžiagą, o ji pati brėžiama tik boro karbido. Lyginamasis deimanto svoris maždaug 3,5; jis — tankiausia anglio modifikacija. Tik nedaugelis medžiagų ištirpina anglį. Išlydyta geležis ištirpina nuo 5 iki 6%, kurių dalį prijungia. Deimantas nepraleidžia elektros.


92 pieš.

Didžiausias visų deimantų — kulinanas, kuris nedailintas (neglodintas, nesvydintas, arba nešlifuotas) sveria 621 gr. Kohinooras sveria 22 gr. Nors deimanto susidarymas gamtoje dar ne visai išaiškintas, tačiau jis pasisekė gauti dirbtinai įvairiais būdais. Moissan'as (1887 m.) ištirpino anglį sulydytoje geležyje,

ir sulydytąją masę staiga atšaldė; čia susidarė kieta pluta, kuri savo nykimu pagamino viduje didelį spaudimą. Atšaldęs iš lėto lydinį, jis druskos rūgštimi ištirpino geležį, ir po neištirpinamomis dalelėmis rado keletą labai mažų, mikroskopu įžiūrimų, krištolų (ne didesnių kaip 0,5 mm), turinčių deimanto pavidalą ir kietumą. Didžiausioji gi anglio dalis sutinkama grafito pavidalu.

Kad deimantas susideda tik iš anglio, matome iš to fakto, jog jis sudegęs pagamina tik anglio dijoksidą.

Iš deimanto ir grafito degimo šilimos sprendžiama, kad grafitas — pastovesnė modifikacija.

Grafitas. Grafito (graik. γράφω — rašau) randama Kumberlande, Sibire, Ceilono saloje ir keliose kitose vietose. Gerokų krištolų retai sutinkama, bet jie, matyt, priklauso prie heksagonalinės sistėmos. Šis mineralas, priešingai deimantui, nepaprastai minkštas ir turi mažesnį lyginamąjį svorį (maždaug 2,3). Grafitas praleidžia elektrą. Dabartiniu metu jis dirbtinai gaminamas elektrotermišku procesu (palyg. 358 pusl.): stiprios kintamosios srovės leidžiamos granuliuotais angliais, kurie aukštos temperatūros įtaka didesnę dalį paverčia grafitu.

Grafitas vartojamas anodams gaminti, kurie vartojami elektrolizo būdu chlorui gaminti ir kituose panašiuose procesuose. Mišinyje su gerai sutrintu moliu grafitas sudaro pieštukų „šviną". Grafito sluoksniu aptraukiami geležiniai indai — apsaugoti nuo rūdijimo. Jis taip pat vartojamas tepamąja alyva tais atvejais, kada alyva susiskaidytų nuo karščio. Ploni lygūs sutrinto grafito žvyneliai lygina šiurkščius paviršius, viens po kito slidinėdami ir po truputį trindami.

Amorfinis anglis. Šis pavadinimas teikiamas visoms anglio rūšims, kurios neturi apibrėžtos krištolinės formos. Jų lyginamasis svoris žemiau 1,9. **Koksas,** kurio dabar gaminami milžiniški kiekiai kaitinant anglį be oro, kol nudestiliuojamos visos lakios sudedamosios dalys, labai tankus amorfinis anglis. Jis vartojamas geležies rūdims redukuoti. Kokavimo proceso reikšmė ypač ta, kad anglis atpalaiduojamas nuo sieros, esančios jame pirito pavidalu.

Dėl nevisiško sunkiųjų aliejų ir dervų sudegimo, liepsnai užėmus atšaldytą paviršių, susidaro labai susmulkintas anglis,

vadinamas suodžiais. Pastarieji vartojami tipografiškiems rašalams (spaustuvės dažams) gaminti.

Medžio anglis gaunamas, deginant medį be oro. Techniškai tobūlai suanglinama retortose, ir destiliacijos produktais naudojamasi įvairiais būdais. Didžiausią medžio dalį sudaro celiulioza $(C_6H_{10}O_5)n$ ir ligninas; be to, jose yra vandens ir dervos. Jų destiliacijos produktai, iš dalies, dujų pavidalo, iš dalies — skysti. Ypač tos dujos, kurios susideda iš metano CH_4, etano C_2H_6, etileno C_4H_2 ir anglio oksido CO, kadangi degios, vartojamos kurui pačiai destiliacijai. Skysčiai sudaro sudėtingą mišinį, turintį daug vandens, medžio arba metilo alkolio CH_3OH, acto rūgšties, acetono $(CH_3)_2CO$ ir deguto. Medžio anglis turi dar medžio akelių pavidalo struktūrą ir dėl to pasižymi nepaprastu akytumu (poriškumu). Pirmykštės mineralinės sudedamosios medžio dalys lieka malkų anglio pelenuose, joms sudegus.

Kaikuriems tikslams vartojamas anglis, pagamintas panašiu būdu iš kaulų ir kraujo. **Kaulų anglis (357 pusl.)** turi daug kalcio fosfato.

Chemiškojoje laboratorijoje **grynas anglis**, paprastai, gaminamas suanglinant cukrų (nendrių cukrų $C_{12}H_{22}O_{11}$). Cukrus pirmiau valomas nuo mineralinių priemaišų, krištolinant vandeny.

Beveik visi anglio junginiai pažįstami iš suanglėjimo, juos pakaitinus.

Medžio anglio savybės. Medžio anglis turi keletą ypatingų savybių, kurių kitose anglio rūšyse nepastebim. Jis absorbuoja labai daug įvairių dujų. Vienas tūris buko medžio anglio absorbuoja 90 tūrių amonijako, 50 tūrių sieros vandenilio arba 9 tūrius deguonies, Vos tik gautas sedulos medžio anglis (kuris vartojamas geriausiam parakui gaminti) dažnai pats savaime užsidega, kai paliekamas miltelių pavidalu ore. Todėl prieš malant jis palaikomas kelias savaites, kad drėgnasis oras būtų lėtai absorbuotas. Kaitinant medžio anglius vakuume, absorbuotosios dujos galima išskirti visai nepakitusios. Šitas daugybės dujų įsiurbimas į mažus medžio anglio gabalėlius vadinamas adsorbcija. Ir ištirpintos medžiagos medžio anglio adsorbuojamos. Taip antai, iš strichnino tirpinio galima pašalinti strichninas, suplakus tirpinį su tinkamai susmulkintu angliu. Spirito gamyboje nepaprastai kenksmingas „fuzelis", kurį da-

žnai pašalina prieš rektifikuojant (žiūrėk toliau), filtruojant praskiestą spiritą pro medžio anglius. Medžio angliais taip pat ekstraguojami jų tirpinių dažai. Rafinuojant cukrų, cukraus sirupas virinamas su medžio angliu, rusvai dervai pašalinti ir visai baltam produktui gauti. Dėl šios savybės medžio angliai vartojami ir filtrui. Geriamajam vandeny ištirpintos organiškos sudedamosios dalys anglių adsorbuojamos. Bet medžio angliai gali suimti tik aprėžtus priemaišų kiekius; kad filtras nuolat veiktų, jis reikia dažnai valyti.

Adsorbcija. Jei dar kartą pažiūrėsime į tik dabar minėtus anglio dujų ir anglio dažų tirpinių adsorbcijos pavyzdžius, tai pamatysime, kad turime reikalo su dvifazėmis sistėmomis,kurios pasižymi labai dideliu atsiskyrimo paviršium tarp dviejų fazių: kietas — dujinis ir kietas — skystas. Tokios rūšies sistėmų nepaprastai daug neorganiškojoje ir ypač organiškojoje gamtoje — prisiminkime kad ir emulsijas, smulkius nuosėdų pasidalijimus skysčiuose,vadinamuosius klijaus,drebučių tirpinius — bendras visų šių sistėmų pažymys labai didelis dviejų fazių atsiskyrimo paviršius. Ant šių sistėmų atsiskyrimo paviršių vyksta pagal tam tikrą dėsnį adsorbcijos procesas. Jei raide x pažymėsime m gramų anglio adsorbuotą dujų kiekį, tai $\frac{x}{m}$ bus svorio vieneto adsorbuotas kiekis, taigi dujų koncentracija ant anglio paviršiaus. Šis kiekis yra taisyklingam santyky su dujų spaudimu p:

$$\frac{x}{m} = a p^{\frac{1}{n}}.$$

a ir $\frac{1}{n}$ yra tam tikrai sistėmai duotoje temperatūroje pastovūs dydžiai.

Kietomis medžiagomis ištirpintų medžiagų adsorbcijai taikoma visai panaši formula, kurioje vietoj p statoma ištirpintosios medžiagos koncentracija c:

$$\frac{x}{m} = a c^{\frac{1}{n}}.$$

Vilnoms ar medvilnei sugeriant dažus iš tirpinio, iš esmės, tur būt, yra tokios pat rūšies adsorbcijos procesas.

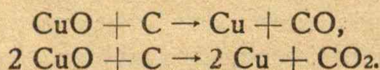
Anglis. Durpės, rusvasis anglis, akmens anglis ir antracitas yra įvairūs laipsniai augalų skaidymosi procese, trūkstant oro. Šiuose procesuose išskiriami vanduo ir anglio bei vandenilio junginiai. Sujungto su deguonimi ir vandeniliu anglio santykis su laisvuoju angliu mažėja eilėje pradedant nuo durpių, baigiant antracitu. Duotoji lentelė rodo šį sudėties kitėjimą ir kuro medžiagų tarpusavio santykius:

	Procentinė sudėtis, išskiriant pelenus ir drėgmę.				Pelenai procentais.	Vanduo proc. (Oro sausoje medžiagoje).	Degimo šilima 1-am gramui išreikšta kalorijomis.
	C	H	O	N			
Medis	45	6	48	1	1,5	18—20	2700
Durpės	60	6	32	2	5—20	20—30	3500
Rusvasis anglis .	70	5	24	1	3—30	15	30—6000
Akmens anglis .	82	5	12	1	1—15	4	66—8000
Antracitas . . .	94	3	3	—	1,5	2	70—8000
Medžio anglis . .	95	1,7	3,4	—	4	6,5	8080
Koksas	96	0,7	2,5	1	3,4—11	2	7700

Anglio iš celiuliozos gaminimosi procesas galima pamėgdžioti dirbtiniu būdu, kaitinant jį suslėgtą su vandeniu iki 200—300° temperatūrų. Šis procesas vyksta savaime ir išskirdamas šilimą; čia išsiskiria dar CO_2 ir H_2O. Suslėgus tokiu būdu gautą anglį hidrauliniais presais augštesnėje temperatūroje, išsiskiria metanas, ir susidaro produktas, panašus į antracitą (Bergius).

Chemiškosios anglio savybės. Deimantas, grafitas ir amorfinis anglis skiriasi vienas nuo kito ne tiktai fiziškomis, bet ir chemiškomis savybėms. Pastovumas daugelio junginių, kurie savo molekulose turi daug anglio atomų, rodo didelį anglio atomų palinkimą jungtis; tad anglio molekula yra sudėtingos prigimties ir įvairiose anglio rūšyse turi nevienodą sudėtį.

Anglis turi didelį palinkimą jungtis su deguonimi į anglio dijoksidą; dėl tos priežasties plačiai vartojamas. Kaikuriose sąlygose susidaro anglio monoksidas. Be tiesioginio šios savybės naudojimo šilimai gaminti, juo dar naudojamasi geležiai, variui, cinkui ir daugeliui kitų metalų iš rūdžių gaminti. Šildant gerai susmulkintą vario oksidą su anglimi, susidaro varis. Čia, atsižvelgiant į paimto anglio kiekį, išsiskiria anglio dijoksido su anglio oksidu mišinys:



$$CuO + C \rightarrow Cu + CO,$$
$$2\,CuO + C \rightarrow 2\,Cu + CO_2.$$

Anglis betarpiškai sunkiai jungiasi tik su vandeniliu. Leidžiant vandenilį pro vamzdį, kuriame gaminamas elektros šviesos lankas tarp anglio elektrodų, susidaro acetilenas C_2H_2. Šios dujos galima lengvai pažinti iš turimos savybės—daryti vande-

nilio liepsną stipriai šviečiančią. Acetilenu galima naudotis, kaipo pirmykšte medžiaga, daugelio organiškų junginių sintezei, ir dėl to jo gaminimas iš elementų yra gana svarbus.

Aukštose elektros krosnies temperatūrose anglis jungiasi su daugeliu metalų ir su kaikuriais metalojidais. Susidarą šitokiu būdu junginiai vadinami karbidais, kaip antai: aliuminio karbidas Al_4C_3, kalcio karbidas CaC_2 ir karborundas CSi.

Anglis beveik visuose savo junginiuose yra keturiavalentis, kaikuriuose jis yra dvivalentis (CO) ir visai nedaugely labai sudėtingų organiškų junginių jis (neprisotintas) pasireiškia trivalenčiu.

Kalcio karbidas CaC_2. Kalcio karbidas susidaro iš kalkių akmens arba kalkių ir anglio, kaitinant mišinį iki aukštų temperatūra—aukščiau2000° $CaO+3C \rightarrow CaC_2 + CO$. Bet labai aukštose temperat. CaC_2 skaidosi CaC(?) į anglį ir kalcį, kuris išgaruoja. Gryniausiojo pavidalo karbitas yra bespalvis: jis nepaprastai lengvai suskaidomas vandeniu; skaidant pasigamina acetilenas. Techniškos acetileno dujos yra primišusios įvairių nemalonaus kvapo dujų (pav. fosforo vandeniliais), kurios susidaro iš karbido priemaišų.

Kalcio karbidas yra stiprus redukuotojas. Ir sunkiai redukuojami metalų oksidai juo atgaivinami į metalus; redukuojant pasigamina anglio monoksidas ir dijoksidas. Jei metalai lengvai jungiasi su angliu, tai susidaro karbidai.

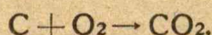
Techniškas kalcio karbido gaminimas vykdomas elektros krosnyse, kurių įrengimas pirmiausiai suteikė galimybės karbidą pagaminti. Šios krosnys yra dideli skridinio pavidalo tigliai, aptraukti angliu. Elektros srovė prijungiama iš vienos pusės prie anglio skridinio, iš kitos pusės prie aukštyn ir žemyn judančių anglio elektrodų. Elektros šviesos lanke lydosi homogeniškas mišinys iš daugiausia riešuto didumo gabaliukų degintų kalkių (100 dalių) ir anglio (kokso 90 dalių), čia pasigamina karbidas ir išsiskiria CO. Iš pradžių buvo dirbama su pertraukomis, sukietėjusis karbido skridinys buvo iš krosnies išimamas ir paskui buvo dedama nauja porcija. Daug racionališkiau dirbama didelėse nepertraukiamai degančiose krosnyse, kurios turi iki 10.000 P.S. (arklio jėgų), iš kurių sulydytas karbidas pašalinamas. Vienu kilovatu per dieną pagamina mažose krosnyse 3,5 kg., o didelėse — 6 kg. karbido. Vienas kilogramas gero karbido turi išskirti apie 300 litrų acetileno. Karbidui gaminti imamos medžiagos turi būti grynos; fosforas ir siera duoda nemalonius pašalinius produktus ir dėl to kalkėse ir anglyje turi būti tik jų pėdsakai; didesni silicio rūgšties, aliuminio ir magnio oksido ir geležies kiekiai trukdo gaminimo procesą.

Anglio dijoksidas ir anglio rūgštis.

Gamtoje. Anglio dijoksidas sudaro sudedamąją atmosferos dalį ir kaikuriuose kraštuose labai daug jo išsiveržia iš žemės, būtent: arti Laach'o ežero, vad. Mirties Slėnyje, esančiame Javos saloje, ir Šuns Oloje netoli Neapolio.

Šnypščiantieji mineraliniai vandenys turi ištirpusio anglio dijoksido; šnypštimas sukeliamas šių dujų išsiskyrimu, sumažėjus spaudimui.

Gaminimo būdai. Anglio dijoksidas susidaro, deginant anglį deguonies pertekliuje:



$$C + O_2 \rightarrow CO_2.$$

Jis taip pat susidaro, degant visiems anglio junginiams ir vykstant lėtai oksidacijai augalų bei gyvulių audiniuose.

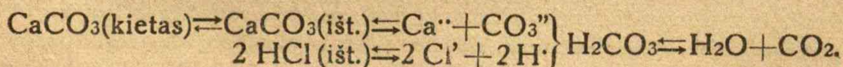
Joseph'as Black'as (1757) pirmiausia surado ypatingą šių dujų prigimtį. Jis pastebėjo, kad jos gaminasi, kaitinant marmorą arba magnio karbonatą:



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2;$$

ir pavadino šias dujas „fiksuotu oru", nes jos yra prijungtos prie kietų medžiagų. Šimtmečiais šia reakcija naudojosi degintom kalkėm (CaO) gaminti. Visi paprastieji karbonatai, išskyrus normalius šarminių metalų karbonatus, kaitinami skaidosi į anglio dijoksidą ir metalo oksidą.

Black'as surado, kad šios dujos taip pat susidaro, veikiant rūgštims karbonatus, ir dabar šiuo būdu jos paprastai gaminamos laboratorijoje:



$$\left.\begin{matrix} CaCO_3(\text{kietas}) \rightleftarrows CaCO_3(\text{išt.}) \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' \\ 2\,HCl\,(\text{išt.}) \rightleftarrows 2\,Cl' + 2\,H^{\cdot} \end{matrix}\right\} H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2.$$

Anglio oksidas pasigamina ir cukrui rūgstant.

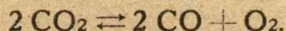
Fiziškos savybės. Anglio dijoksidas yra bespalvės ir bekvapės dujos. Jis pusantro sykio sunkesnis už orą ir G.M.V. sveria 44 gr. Kritiškoji temperatūra lygi 31,1°. Kietas anglio dijoksidas verda — 79° temperat. Skysčio lyginamasis svoris 0° yra 0,95. 0° temper. jo garų stangrumas lygus 35,4 atmosferos, o 20° — 59 atmosferoms. Dideli anglio dijoksido kiekiai parduodami suspausti geležiniuose cilinderiuose ir vartojami alaus siurbliams ir

dirbtiniam angliarūgštės vandeniui gaminti. Jei skystą anglio dijoksidą leisime tekėti į atdarą indą, tai jis garuodamas šąla ir sudaro baltą, sniego pavidalo, masę. Kietas anglio dijoksidas išgaruoja nesilydydamas (palyg. 364 pusl.). Lydymosi taškas yra — 65° temperat., esant 3,5 atmosferų spaudimui. Kieto anglio dijoksido su eteru mišinys dažnai vartojamas šaldomuoju mišiniu (—80°). Eteras padeda glaudžiau liesti šaldomąją medžiagą.

Kaip griežtai kinta reakcijos greitumas, pareidamas nuo temperatūros (35 pusl.), galima įrodyti, įdėjus nedidelį natrio gabaliuką į maždaug 30% chloro vandenilio rūgštį, atšaldytą aukščiau minėtu šaldomuoju mišiniu. Čia nepastebim beveik jokio veikimo. Bet rūgšties temperatūrai kylant, reakcija vyksta vis greičiau ir greičiau ir pasibaigia smarkiu sprogimu.

Esant 760 mm. spaudimui ir 15° temperatūrai, anglio dioksido dujos tirpsta lygiame vandens tūryje. Iki keturių arba penkių atmosferų spaudimo šios dujos tirpsta pagal Henry'o dėsnį. Anglio dijoksido dujų tirpinys, pagamintas, esant 2—3 atmosferų spaudimui, paprastai vadinamas **selterio vandeniu.**

Chemiškosios savybės. Anglio dijoksidas pastovus junginys, kuris žymiau (7,5%) disocijuoja tik 2000° temperat.

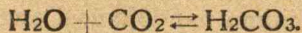


$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2.$$

Aktingieji metalai, būtent kalis, natris ir magnis, kaitinami anglio dijoksido atmosferoje, dega blizgančia liepsna; čia susidaro metalo oksidas ir laisvas anglis. Iš mažiau aktingų metalų, būtent cinko ir geležies, susidaro metalo oksidas ir anglio monoksidas (žiūrėk ten).

Anglio dijoksidas betarpiškai jungiasi su daugeliu metalų oksidų, ypač su kalio natrio, kalcio ir t. t. oksidais. Todėl kalčio karbonato skaidymasis kaitinant (380 pusl.) yra apverčiamoji reakcija, kuri vyksta priešinga kryptimi, kai pakankamai padidinamas anglio dijoksido dujų spaudimas.

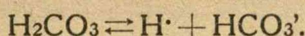
Ištirpęs vandenyje, anglio dijoksidas sudaro nepastovią rūgštį:



$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Dažnai ir pačios dujos vadinamos angliarūgšte, nors, iš tikrųjų, jos yra tik šios rūgšties anhidridas ir neturi rūgšties savybių.

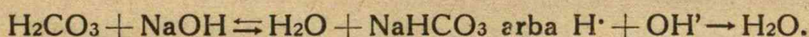
Chemiškosios anglio rūgšties savybės. Anglio dijoksido tirpinys vandeny turi silpnos rūgšties savybes. Jis praleidžia elektrą, kad ir nepergeriausiai. Mėlynas lakmaus popierius juo silpnai raudonai nudažomas. Anglio rūgšties silpnumas nėra vien tik jo mažo disocijacijos laipsnio pasekmė, bet pareina ir nuo to, kad paprastieji anglio dijoksido tirpiniai, aplamai, labai praskiesti. Jonizacija vyksta, ypač, pagal lygtis:



$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'.$$

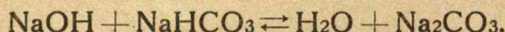
N/10-ame (decinormaliniame) tirpiny kiekvienam tūkstančiui molekulų pareina mažiau, kaip dvi, jonizuotos. Pusiausvyros sąlygos tarp dujų ir tirpinio yra tos pačios, kaip ir sulfitinėje rūgštyje (297 pusl.).

Karbonatai. Sumaišius vandeny anglio rūgšties tirpinį su šarminiu kaliu arba kitu šarmu, arba įleidus anglio dijoksido į šarmą, susidaro vanduo ir karbonatas:



$$H_2CO_3 + NaOH \rightleftarrows H_2O + NaHCO_3 \text{ arba } H^{\cdot} + OH' \rightarrow H_2O.$$

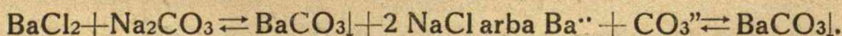
Reakcijos produktas yra vadinamasis natrio bikarbonatas. Nors pastarasis pagal savo formulę yra rūgšti druska, tačiau jo tirpinys dėl nepaprastai menkos HCO_3' jonų disocijacijos reaguoja neitraliai. Iš natrio bikarbonato ir šarminio natrio gaunamas neitralus karbonatas:



$$NaOH + NaHCO_3 \rightleftarrows H_2O + Na_2CO_3.$$

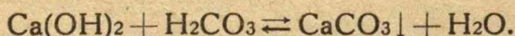
Šis tirpinys reaguoja šarmiškai dėl tos pačios priežasties, kaip ir antrinis natrio ortofosfatas (palyg. 368 pusl.).

Be kalio, natrio ir amonio, visi karbonatai netirpsta vandenyje ir gaunami iš jonų nusodinimo būdu:



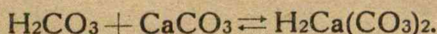
$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3\downarrow + 2\ NaCl \text{ arba } Ba^{\cdot\cdot} + CO_3'' \rightleftarrows BaCO_3\downarrow.$$

Panašiu būdu vandeninis anglio rūgšties tirpinys reaguoja su kalkių arba barito vandeniu:



$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Šių nuosėdų pasigaminimu naudojamasi anglio dijoksidui įrodyti ir jo kiekiui ore nustatyti. Anglio dijoksido perteklius kalcio karbonatą paverčia geriau tirpstančiu bikarbonatu; todėl, gamtos vandenyse yra dažnai ištirpę žymūs „kalkių" kiekiai:

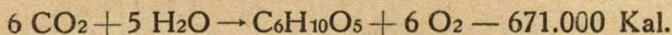


$$H_2CO_3 + CaCO_3 \rightleftarrows H_2Ca(CO_3)_2.$$

Bet ši reakcija yra apverčiamoji ir dėl to karbonatui versti tirpstančiu bikarbonatu yra reikalingas žymus anglio dijoksido perteklius. Dėl tos pačios aukščiau minėtos priežasties geležies karbonatas ($FeCO_3$) ir magnio bei cinko karbonatai truputį tirpsta vandenyje, turinčiame anglio dijoksido. Gamtoje karbonatų tirpimas, pernešimas iš vietos į vietą ir nusodinimas yra milžiniškas. Vanduo, turįs daug kalkių ir magnio junginių, vadinamas kietu vandeniu, o priešingai, maža teturįs šių druskų vanduo vadinamas minkštu.

Turinčių chlorofilo augalų vaidmuo energijos sukaupimui. Augalai, kaip ir gyvuliai, vartoja deguonį ir sudaro anglio dijoksidą, tačiau procesas čia yra lėtesnis; kartu augaluose vyksta ir priešingas procesas. Lapų chlorofilas ir protoplazma turi savybę absorbuoti anglio dijoksidą. Dalį deguonies augalas grąžina orui, o likusią dalį ir anglį jis suvartoja maistui. Šis procesas vyksta tiktai saulės šviesoje. Vykstančių čia chemiškų procesų smulkmenos dar nėra visai išaiškintos; augalas vartoja anglio dijoksidą, sudarydamas didelį kiekį įvairių chemiškų junginių, ypač cukraus, krakmolo ir celiuliozos.

Šis procesas reiškiamas tokiomis termochemiškomis lygtimis, kuriose į tarpines gaminimosi stadijas nekreipta dėmesio:



$$6\ CO_2 + 5\ H_2O \rightarrow C_6H_{10}O_5 + 6\ O_2 - 671.000\ Kal.$$

Kadangi anglio dijoksido gaminimasis, degant organiškam junginiui, išskiria šilimą, tai vykstančioji žaliose augalo dalyse reakcija, kuri, iš dalies, yra priešinga degimui, reikalauja energijos suteikimo. Šios energijos šaltinis yra saulės šviesa.. Skirtumas tarp visos energijos vandens ir anglio dijoksido, iš vienos pusės, ir celiuliozos, krakmolo, cukraus ir laisvojo deguonies, iš kitos pusės, kaip rodo aukščiau nurodytosios lygtys celiuliozai, yra labai žymus.

Ši endotermiška reakcija, kurios dėka naudojama saulės šviesos energija, turi labai didelės reikšmės. Svarbiausias žmogui energijos šaltinis yra saulė, ir šią spinduliuojamąją energiją sunaudojame per judamąjį vandenį ir orą ir jos sukaupimą augaluose. Junginiai, iš kurių susideda augalai, šiam tikslui mūsų suvartojami įvairiais būdais. Jie yra maistas, ir chemiški kitėjimai, kuriems junginiai pasiduoda, suteikia organizmui gy-

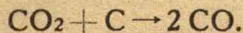
venti reikalingą energijos išteklių. Pagaliau medžiagos apkinta iki anglio dijoksido, o šis iš naujo pradeda savo ciklinį ratą.

Iš augalų medžiagų gauname ir kito pavidalo energiją, degindami malkas ir naudodami išsiskiriančią šilimą. Be to, energija galima gauti ir tokiu būdu: medis, kuris jau apimtas dalinio puvimo ir virtimo angliu, degdamas krosnyje po garo katilu, grąžina mums visą, jame pasilikusią, energiją.

Fotochemiški procesai. Esame matę, kad šviesa gali kataliziniu būdu veikti vandenilio ir chloro jungimąsi (112 pusl.) arba hipochloritinės rūgšties skaidymąsi (185 pusl.). Šiuose procesuose pasiliuosuoja energija, ir jie vyksta, esant tinkamoms sąlygoms, savaime (palyg. 13 pusl.). Antra, chemiški procesai suvartoja ir šviesos energiją, pav. sidabro chlorido skaidymasis arba aukščiau aprašytasis procesas. Įvairaus ilgumo šviesos bangos, t. y. įvairių spalvų spinduliai, nevienodai veikia. Sidabro chlorido skaidymasis lengvai veikiamas žalios ir mėlynos šviesos, o raudona šviesa beveik jokios įtakos neturi. Procesai turinčiose chlorofilo augalų dalyse vyksta raudonos ir geltonos šviesos įtaka, mėlynoje šviesoje augalas anglio dijoksido neasimiliuoja. Chemiškosios medžiagos akies plėnelėje, matyti, yra panašios į esančias augalų lapuose medžiagas, nes jos yra jautriausios raudonai ir geltonai šviesai.

Anglio monoksidas CO.

Anglio monoksidas gaminasi ten, kur tik degimas vyksta, nėsant pakankamai oro. Dažnai galime pastebėti mėlyną anglio monoksido liepsną ant degančių anglių paviršiaus. Šios dujos susidaro, leidžiant anglio dijoksidą pro įkaitintų anglių sluoksnį:



$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO.$$

Metalų, pav. cinko, anglio dijoksidas redukuojamas, tik vidutiniškai pakaitinus:



$$CO_2 + Zn \rightarrow ZnO + CO.$$

Anglio dijoksido susidaro didžiausias kiekis, gaminant dujų pavidalo degančias medžiagas, **generatoriškas dujas ir vandens dujas.** Generatoriškosios dujos susidaro, sudegus koksui, nėsant pakankamai oro; jos yra esmėje CO ir azoto mišinys. Jos gami-

namos dideliuose, karščiui atspariais akmenimis išmūrytuose „šachtų" pavidalo generatoriuose arba dujų gamintojuose. Vandens dujoms gaminti, $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$, naudojamasi panašiais prietaisais. Kokso pripildyti generatoriai iš pradžios karštai įpučiami oru, o paskui leidžiama vandens garams veikti baltai įkaitintą koksą:

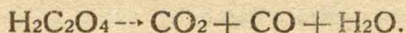
1. $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (procesas temperatūrose aukščiau 1000⁰, ideališkos vandens dujos)
2. $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ (procesas žemiau 1000⁰). Atėmę lygtis 1. iš lygčių, 2. gauname pusiausvyros santykį:



$$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2;$$

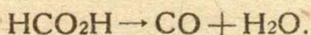
anglio oksidas, vandens garai, vandenilis ir anglio dioksidas sudaro kiekvienai temperatūrai tam tikrą pusiausvyrą (vandens dujų pusiausvyra). Iš šių dujų anglio oksidas ir vandenilis dega nešviečiančia liepsna. Sumaišius vandens su medžiagomis, degančiomis su šviečiančia liepsna, gaunama tinkama šviečiamoji medžiaga.

Laboratorijoje anglio monoksidas dažnai gaminamas, kaitinant rūgštymų rūgštį, kuri yra gerai kristalizuojąs junginys, su koncentruota sieros rūgštimi. Sieros rūgštis šiuo atsitikimu yra, paprastai vandens atimama priemonė (293 pusl.), kad ji proceso lygtyse visai nerašoma:



$$H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O.$$

Iš išo mišinio grynam anglio monoksidui gauti reikia pašalinti anglio dioksidas ir išdžiovinti dujos. Anglio dioksido absorbcija gautas dujų mišinys leidžiamas pro koncentruotą kalio šarmo tirpinį. Iš skruzdžių rūgšties arba iš skruzdžių rūgšties natrio ir sieros rūgšties susidaro laisvos nuo anglio dioksido CO dujos:



$$HCO_2H \rightarrow CO + H_2O.$$

Fiziškosios savybės. Anglio monoksidas — bespalvės, beskonės ir bekvapės dujos. Jis vandeny labai maža tirpsta. Jo tankumas beveik lygus oro tankumui, nes jo G.M.V. sveria 28 gr. Suskystintos anglio monoksido dujos verda — 190⁰ temperat.

Chemiškosios savybės. Visos chem. anglio monoksilo savybės pareina nuo to fakto, kad jame anglis, matyti, yra dvivalentinis: $C = O$. Šis junginys, iš tikrųjų, yra neprisotintas; jis betarpiškai jungiasi su deguonimi, chloru ir kitomis medžia-

gomis. Anglio monoksido dujos sudega ore į anglio dioksidą. Aukštuolėse krosnyse geležis gaunama redukuojant geležies oksidą anglio monoksidu:

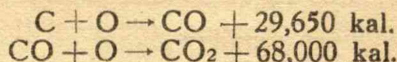


$$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightleftarrows 2\,Fe + 3\,CO_2.$$

Saulės šviesoje anglio monoksidas betarpiškai jungiasi su chloru, gamindamas karbonilchloridą $COCl_2$. Anglio oksidas absorbuojamas vario monochlorido tirpinio chloro vandenilio rūgštyje arba amonio hidroksido; tuomet susidaro junginys, tur būt, tokios sudėties: $Cu_2Cl_2 . CO . 2H_2O$. Jis taip pat jungiasi su kaikuriais metalais, ypač su nikeliu ir geležimi; su jais jis gamina vadinamuosius nikelio karbonilą ir geležies karbonilą. Nikelio karbonilas yra bespalvis, lakus skystis $Ni(CO)_4$.

Anglio monoksido dujos yra stiprūs nuodai. Jis įkvėptas jungiasi su kraujo hemoglobinu ir išstumia deguonį iš ne tiek pastovaus hemoglomino junginio (palyg. 334 pusl.). Užtenka 10 cm^3. 1-am kg. gyvulio svorio, kad jis žūtų, nes beveik trečdalis viso hemoglobino susijungia su anglio monoksidu.

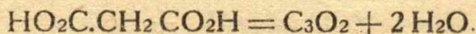
Šilimos kiekiai, išsiskirią angliui nuosakiai sudegus į anglio monoksidą ir anglio dioksidą, įsidėmėtini:



$$C + O \rightarrow CO + 29{,}650 \text{ kal.}$$
$$CO + O \rightarrow CO_2 + 68{,}000 \text{ kal.}$$

Čia atrodo, kad, tarsi, antrojo deguonies atomo prijungimas išskiria daug didesnį šilimos kiekį negu pirmojo. Bet nereikia užmiršti, kad anglio monoksidas yra dujos, o anglis yra kieta medžiaga. Šilimos kiekiai, išsiskirią prisijungiant abiem deguonies vienetam, matyti, nedaug tarp savęs skiriasi, bet pirmu atsitikimu didelė šilimos dalis suvartojama angliui dujomis paversti.

Anglio suboksidas C_3O_2 **(Diels'as)** galima pagaminti iš maloninės rūgšties, atskeliant vandenį.



$$HO_2C.CH_2\,CO_2H = C_3O_2 + 2\,H_2O.$$

Karbonichloridas $COCl_2$. Šis junginys dar vadinamas fosgenu (graik. φῶς — šviesa; γεννᾶν — gaminti), nes jis pasigamina katalizine saulės šviesos įtaka (384 pusl.). Technikoje fosgenas gaunamas, leidžiant anglio monoksido ir chloro mišinį ant gyvulių kaulų anglių, kurie čia veikia kaip katalizatorius. Fosgenas yra skystis, verdąs 8° temperat.; jis turi troškų kvapą, lengvai tirpsta benzole ir kituose organiškuose junginiuose.

Prisiliesdamas vandens tuojau hidrolizuojasi, gamindamas anglio rūgštį ir chloro vandenilio rūgštį:



$$COCl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2CO_3 + 2HCl.$$

Sieros anglis (anglies sulfidas) CS_2. Šiuo junginiu ypač naudojamasi kaip tirpikliu. Jis gaunamas, veikiant sieros garais įkaitintus anglius. Paskutiniu laiku sieros anglis gaminamas elektrotermišku būdu; šiam tikslui naudojamasi krosnimi, panašia į 91 pieš. (357 pusl.) atvaizduotą. Sieros anglis išsiskiria dujų pavidalu ir kondensuojamas.

Sieros anglis yra bespalvis skystis, turįs stiprią šviesos lūžimo savybę. Grynas būdamas, jis turi malonų kvapą, bet prekybinis dėl nežymių pašalinių priemaišų pasižymi nemaloniu kvapu. Sieros anglis verda 46° temperat. ir dega ore, gamindamas anglio dijoksidą ir sieros dijoksidą. Jame lengvai tirpsta jodas, fosforas, siera, kaučiukas ir kitos medžiagos.

XXVIII. SKYRIUS.

Keletas anglio junginių.

Dabartiniu laiku žinoma daugiau kaip 150.000 anglio junginių. Anglio junginiai su vandeniliu vadinami **angliavandeniliais**. Anglio atomas jungiasi su kitais anglio atomais, sudarydamas ilgas eiles arba ciklines grandis, iš kurių šakojasi kitos anglio grandinės. Iš to jau, žinoma, savaime aišku, kad jos labai įvairios. Be to, jungimasis dviejų anglio atomų gali įvykti vienu valentingumu $\equiv C-C \equiv$ tada kalbama apie **prisotintus** junginius; dviem arba trimis valentingumais $=C=C=$, $-C\equiv C-$, apie **neprisotintus** anglio junginius su dvilinku arba trilinku sąryšiu.

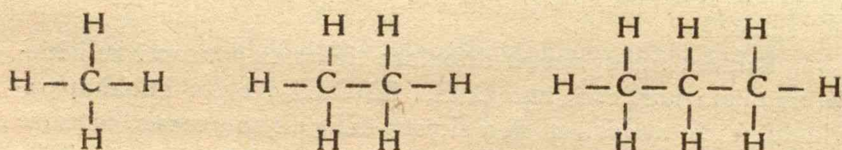
Angliavandeniliai.

Ikišiol aprašyta daugiau kaip 250 anglio su vandeniliu junginių. Jie suskirstyti įvairiomis eilėmis, iš kurių svarbiausia — **parafino eilė**; pavadinmas pareina nuo to, kad šios eilės junginiai yra parafine. Parafino eilės junginiuose keturi anglio valentingumai pavaduoti vandenilio atomais arba įvairiais anglio atomais, dėl to juos ir vadiname **prisotintais** angliavandeniliais.

Parafino eilės angliavandeniliai. Čia patiektame sąraše nurodyta keleto šios eilės narių formulės, jų pavadinimai ir virimo arba lydymosi taškai:

CH_4	. . . metanas	vir. tašk.	-164^0	dujos
C_2H_6	. . . etanas	» »	$-89{,}5^0$	
C_3H_8	. . . propanas	» »	-37^0	
C_4H_{10}	. . . butanas	» »	1^0	
C_5H_{12}	. . . pentanas	vir. tašk.	35^0	skysčiai
C_6H_{14}	. . . heksanas	» »	71^0	
C_7H_{16}	. . . heptanas	» »	99^0	
.			.	
.	ir t. t.		.	
.			.	

Angliavandeniliai iki penteno yra dujos. Nuo pentano iki heksadekano imtinai (su 16 anglio atomų) yra skysčiai, o likusieji yra kietos medžiagos. Žinomas angliavandenilis su 60 C atomų (heksakontanas). Formuloje kiekvienas šios eilės narys skiriasi nuo prieš jį stovinčio CH_2 grupe. Todėl, betkokio šios eilės nario formula gali būti išreikšta C_nH_{2n+2} Tokios sudėties junginiai sudaro **homologinę eilę.** Atskirų narių tarpusavio santykiai aiškiai matomi iš struktūrinių formulų:



Įstatant vandenilio vietoj CH_2 grupę, susidaro paeiliui nauji nariai (homologai).

Didelis šių junginių skaičius sutinkamas gamtoje. Metano dideli, o etano maži kiekiai randami gamtos dujose, kurios sutinkamos žibalo šaltiniuose arba arti jų (Siebenbürgen'e, Kaukaze, Pensilvanijoje ir t. t.). Daugelis kitų angliavandenilių randama žibale.

Žibalas. Žemės aliejus yra skystų ir kietų įvairių eilių organiškų junginių mišinys, susidaręs kintamąja proporcija. Žibalo šaltinių yra Galicijoj, Rumunijoj, Šiaurės Amerikoj (Pensilvanijoj, Ohio, Kanadoj), Kaukaze, ypač arti Bakų prie Kaspijos jūros, Indijoj ir Japonijoj. Žibalą rafinuojant, atskiros sudedamosios dalys atskiriamos viena nuo kitos frakcine destiliacija (žiūrėk žemiau). Dažnai šiame aliejuje esama sieringų junginių priemaišų, iš kurių, aliejui sudegus, susidaro sieros dioksidas; šioms priemaišoms pašalinti aliejus kaitinamas su vario oksido milteliais. Neprisotintieji angliavandeniliai (žiūrėk ten) pašalinami, suplakus su koncentruota sieros rūgštimi dideliuose maišymo aparatuose. Šioje lentelėje duoti keli žibalo rafinacijos produktai drauge su komponentais ir pritaikinimais:

Pavadinimas	Komponentai	Vir. tašk.	Pritaikinimai
Zibalo eteras . .	Pentas, heksanas	40^0—70^0	Tirpiklis
Gazolinas . . .	Heksanas, heptanas	70^0—90^0	»
Nafta	Heptanas, oktanas	89^0—120^0	» kuras
Benzinas	Oktanas, nonanas	120^0—150^0	»
Kerosinas	Dekan., heksadekanas	150^0—300^0	Šviečiamasis aliejus.

Junginiai, turį dar augštesnius virimo taškus, vartojami tepalais.

Juo lakesnės sudedamosios šių junginių dalys, juo jų garai lengviau užsidega.

Žibalo pardavimo įstatymas reikalauja, kad, kaitinant žibalą, išsiskyrusieji garai užsidegtų laisvąja liepsna tik tam tikroje temperatūroje, kuri vadinama „užsidegimo tašku". Ši temperatūra įvairiose šalyse nustatyta nevienodai (svyruoja nuo 20° iki 40°).

Šaldant susidariusias retortose liekanas gaunami keli kieti organiški junginiai, nuo $C_{22}H_{46}$ iki $C_{28}H_{58}$, baltų kuokštų pavidalu, kurie atskiriami nuo skystų dalių filtro presais. Ši masė sudaro parafiną, kuris, ypač, vartojamas žvakėms gaminti. Be to, kartais gaunamas ir vazelinas, kuris susideda iš junginių ($C_{22}H_{46}$ir $C_{23}H_{48}$), lydančiųsi 40°—50° temperatūroje:

Drauge su žemės aliejumi randama ir žemės **vaško**, arba **ozokerito**, kuris yra skystų ir kietų angliavandenilių mišinys. **Iš** jo gaminamas cerezinas ir ozokerito parafinas. Šie produktai vartojami žvakių pramonėje ir bičių vaškui pavaduoti. **Asfaltas** yra kitas gamtos angliavandenilių mišinys.

Šių angliavandenilių susidarymas gamtoje iki šiolei dar nėra visiškai išaiškintas. Viena teorija jie susidarą, vandeniui veikiant metalų karbidus, antrąją (C. Engelr'is), jie esą susidarę, skaidantis augalų ir, ypač, gyvulių, medžiagoms. Galimas daiktas, kad abi šios priežastys turi įtakos jų susidarymui. Tam tikri kiekvieną kartą įvairiose vietose rastų gamtos aliejų skirtumai liudija jų kilmę esant nevienodą.

Frakcinė destiliacija. Jei dviejų skysčių garų spaudimai labai skirtingi, tai mišinys lengvai galima atskirti, atsargiai nudestiliuojant lakesnį komponentą. Bet, jei mišinių komponentų garų spaudimai, vadinasi, ir jų virimo taškai, mažai tesiskiria, tai visiškai komponentų atskirti negalima. Destiliuojant destiliatas surenkamas ne viename inde, bet keliuose paeiliui, taip kad pirmosiose **„frakcijose"** gaunama lakiausiųjų komponentų mišinių, o kitose — vis mažiau lakių. Tokią **frakcinę destiliaciją** sistemingai labai dažnai kartojant, galima pasiekti vis tobūlesnis sudedamųjų dalių atskyrimas. Frakciškai destiliuojant virimo taškas kyla. Pasiekus tam tikrą temperatūrą, destiliatų renkami indai keičiami.

Bendros prisotintųjų angliavandenilių savybės. Chemišku atžvilgiu visi šie junginiai nepaprastai indiferentški. Jie neturi nei rūgščių, nei šarmų, nei druskų savybių. Tačiau halogenai, ypač chloras ir bromas, su jais reaguoja, itin — šviesoje. Jie visi sudega į anglio dijoksidą ir vandenį. Jų garai, leidžiami pro baltai įkaitintą vamzdį, susiskaido į vandenilį ir angliavandenilius, turinčius mažesnį ar didesnį molekulinį svorį (žiūrėk benzolo).

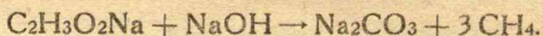
Metanas CH_4. Metanas, arba **balų dujos**, — svarbesnioji sudedamoji gamtos dujų dalis. Jis susidaro purvinoj dirvoj ir taip pat išsiskiria iš plyšių akmens anglių kasyklose. Abiem atvejais balų dujos susidaro, skaidantis augalų medžiagoms be oro. Metanas sudaro su oru sprogstamuosius mišinius; rūdynuose šis mišinys sudaro vadinamąsias „rūdynų dujas" („schlagende Vetter"), Susidarantį sprogimu anglio dijoksidą rūdakasiai vadina „troškiomis dujomis".

Metanas gaminamas, veikiant vandeniu aliuminio karbidą, kuris gaminamas elektros krosnyje iš aliuminio oksido ir anglio (palyg. 379 pusl.):



$$Al_2C_3 + 12\,H_2O \rightarrow 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4.$$

Laboratorijoje šios dujos paprastai gaminamos, destiliuojant sausą natrio acetato ir natrio hidroksido mišinį:



$$C_2H_3O_2Na + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 3\,CH_4.$$

Jei metano ir chloro mišinį paliksime saulės šviesoje, tai vandenilio atomai vienas po kito **pavaduojami** chloru. CH_3Cl, metilchloridas, yra skystis, kuris verda —23° temper. ir vartojams anestetiku. Svarbūs dar **chloroformas** $CHCl_3$, vartojamas narkozui ir tirpikliu riebalams, **anglio tetrachloridas** CCl_4, kuris gaminamas iš anglio sulfido ir chloro. Iš kitų halogenais pavaduotų junginių tenka paminėti bromoformas CHB_3 ir jodoformos CHJ_3 geltoni krištolai; vartojamas dezinfektoriumi žaizdoms.

Šie junginiai nėra druskos, tirpiniuose nėra suskaidyti jonais. Vandeny jie iš lėto skaidosi hidroliziniu būdu, pav., anglio tetrachloridas jame susiskaido į anglio rūgštį ir chloro vandenilio rūgštį.

Organiški radikalai. Organiškojoje chemijoje sutinkamos grupės, kurios nesikeisdamos pereina iš vieno junginio į kitą;

jos vadinamos **organiškaisiais radikalais**. Pav., metilo radikalas įeina į sudėtį metano $CH_3.H$, metilchlorido $CH_3.Cl$, metilalkolio $CH_3.OH$ ir acto rūgšties $CH_3.CO_2H$. Etane $C_2H_5.H$ ir etilalkolyje C_2H_5OH turime etilo C_2H_5 grupę. Metilas, etilas ir propilas (C_3H_7) — vienavalenčiai radikalai. Etilenas $C_2H_4 =$, propilenas $C_3H_6 =$, ir t.t. — dvivalenčiai.

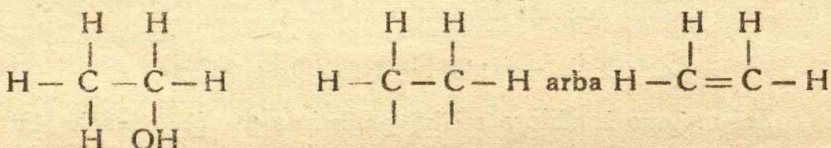
Neprisotintieji angliavandeniliai. Be parafino eilės, yra dar keletas kitų homologiškų angliavandenilio eilių. Etilenas — pirmasis antrosios eilės narys. Jis atitinka etaną, bet jo molekula dviem vandenilio atomais mažesnė. Bendroji šios eilės formula — C_nH_{2n} Etilenas ir visi šios eilės nariai yra neprisotinti, jie turi d v i l i n k u s sąryšius, kurie lengvai reaguoja, t.y. elgiasi, kaip laisvieji valentingumai.

Etilenas labai lengva gaminti, kaitinant etilalkolį, t.y. paprastąjį alkolį koncentruotą sieros rūgštimi:



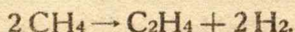
$$C_2H_5OH \rightarrow H_2O + C_2H_4.$$

Ši reakcija, iš tikrųjų, vyksta dviem laipsniais, ir tarpinis jos produktas galima izoliuoti. Alkolio ir etileno struktūros formulas lyginant matyt, kad, atskėlus vandens molekulą, anglis, iš dalies, lieka neprisotintas.



Antra iš dviejų etileno struktūros formulų — paprastoji. Dvilinkas sąryšis neturi reikšti, kad abu anglio atomu čia stipriau surištu negu kituose junginiuose; tatai tepažymi, kad čia vienas kiekvieno anglio atomo valentingumas laisvas ir kad jie silpnokai tarp savęs sujungti.

Etilenas gaunamas drauge su acetilenu ir kitais junginiais, stipriai kaitinant prisotintą anglio vandenilį. Metanas skaidosi tokiu būdu:

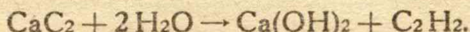


$$2\,CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2\,H_2.$$

Etilenas — dujos, kurios suskystintos verda —105° temperatūra. Jo kritiškoji temperatūra 130°. 0° temperatūra jis

galima suskystinti, spaudžiant 42 atmosferų spaudimu. Ore etilenas dega stipriai šviečiančia liepsna, nes degdamas (palyg. liepsną) išsiskiria daug anglio. Etileno molekuloje tėra pavaduoti tik trys kiekvieno anglio atomo valentingumai; dėl to anglis neprisotintas, ir etilenas lengvai redukuojamas vandenilio in statu nascendi (327 pusl.) į etatą, prijungus du vandenilio atomu. Etilenas lengvai absorbuojamas skysto bromo; bromo tūris didėja, galiausiai nyksta jo spalva, ir pasilieka skaidrus skystis sudėties $C_2H_4Br_2$, **etilenbromidas.**

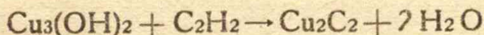
Acetilenas C_2H_2. Šis junginys — tai pat dujos — pirmas trečiosios neprisotintos homologiškos eilės narys. Molekuloje C_2H_2 trūksta keturių vandenilio atomų, reikalingų jam visiškai prisotinti. Schemiškai jo struktūra išreiškiama formula $H — C \equiv C — H$. Nedidelis šių dujų kiekis gaunamas betarpiškai jungiantis angliui su vandeniliu elektros krosnyje (358 pusl.). Jis taip pat susidaro, leidžiant etileną pro įkaitintą vamzdį: $C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ (palyg. liepsną). Kalcio karbidas, įdėtas (379 pusl.) į vandenį, smarkiai virdamas, skaidosi į kalcio hidroksidą ir acetileną, kuris išsiskiria dujų pavidalu:



$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Ši reakcija panaši į tokią, kurioje vanduo veikia kalcio fosfidą (362 pusl.), kalcio sulfidą (282 pusl.) ir magnio nitridą (323 pusl.).

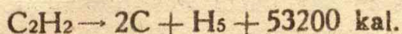
Acetilenas dega dar stipriau šviečiančia liepsna negu etilenas. Jis labai charakteringas tuo, kad praeidamas pro vario druską amonijako tirpiny, nusodina varį raudonų vario karbido nuosėdų pavidalu — jas kitaip dar vadina variu acetileno. — Ši reakcija išreiškiama lygtimis:



$$Cu_3(OH)_2 + C_2H_2 \rightarrow Cu_2C_2 + ?\ H_2O$$

Šios raudonos nuosėdos, būdamos sausos, nepaprastai smarkiai sprogsta, nes, joms besiskaidant sudedamosiomis dalimis, atsipalaiduoja labai daug energijos. Jo susidarymu naudojamasi acetilenui dujų mišinyje įrodyti. Taip pat elgiasi ir acetileno sidabras.

Paprastame oro spaudime, su acetileno dujomis nepavojinga operuoti, bet, kai spaudimas cilinderiuose didesnis kaip dvi atmosferos, tad jos, kiek sutrenktos, lengvai sprogsta. Šis nepastovumas pareina nuo to, kad acetilenas endotermiškas junginys:



$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_5 + 53200\ \text{kal.}$$

Švietimo tikslams acetilenas išskiriamas aparatu. Jis pradeda pastebimai skaidytis 780° temperat.

Šių dujų neprisotintumas sužinomas iš jų palinkimo jungtis su vandeniliu ir halogenais į prisotintus junginius.

Benzolas C_6H_6. Dėl vietos stokos mes negalime nagrinėti kaikurių kitų angliavandenilių cilių. Tačiau mes turime dar paminėti vieną iš svarbiausiųjų eilių, būtent **benzolo** angliavandenilių eilę, kurios pirmasis narys **benzolas** C_6H_6. Iš jo išvedama daugiau kaip pusė visų žinomų anglio junginių. Benzolo struktūra ciklinė. Benzolas gaunamas iš sausos akmens anglių (palyg. anglio dujas) destiliacijos produktų; jis, turbūt, pasigamina iš acetileno, kuris susidaro, kitiems angliavandeniliams skaidantis. Įrodyta, kad, leidžiant acetileną pro įkaitintą vamzdį, be anglio ir vandenilio, pasigamina kiek benzolo: $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$, ir **naftalinas**, $C_{10}H_8$, kurio struktūros formula vaizduojama dviem tarpusavy sujungtais benzolo žiedais.

Alkoliai. Jei angliavandeniliuose vieną vandenilio atomą pavaduojame — OH grupe, tai gauname alkolius. Alkolius vadiname **pirminiais, antriniais ir tretiniais**, nes nelygu, ar anglio atomas, prie kurio yra prijungta — OH grupė, sujungtas su vienu, dviem ar trimis kitais anglio atomais. Kaip matysime, kiekviena šių alkolių rūšis oksiduojama elgiasi skirtingai. Mes taip pat žinome alkolius, kurių molekuloje yra kelių — OH grupių, prijungtų prie įvairių anglio atomų; šie alkoliai vadinami daugiaatomiais.

Jau buvo minėta, kad destiliuojamo medžio skystų produktų tarpe yra ir **metilalkolis** $CH_3 \cdot OH$. Grynas jis bespalvis skystis, verdąs 66° temperatūra. Jo tirpinys vandeny nėra įrodomai disocijuotas jonais.

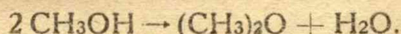
Paprastasis alkolis, **etilalkolis** $C_2H_5 \cdot OH$, susidaro cukraus tirpiniui rūgstant su mielėmis (402 pusl.), jis atskiriamas nuo vandens ir kitų rūgimo produktų destiliacijos keliu gaunamas 95% alkolis; toks stiprumas jau tinka įvairiems tikslams. Absoliutus alkolis, kuriame visiškai nebūtų vandens, vienu destiliacijos keliu negaunamas. 95% alkolį laiko degtomis kalkėmis pripildytuose induose. Kalkės prijungia vandenį, o alkolis nupilamas ir dar kartą destiliuojamas. Grynas alkolis verda 78,3° temperatūra.

Iš bandymų matyt, kad mes destiliuodami galime atskirti trijų rūšių skysčius. Dvi rūšys jau buvo aprašytos (118 pusl.). Alkolis (virimo tašk. 78,30°) ir vanduo (virimo tašk. 100°) trečios rūšies pavyzdys. Šiuo atveju žinomo mišinio garų stangrumas didesnis už bet kurio kito mišinio ir taip pat didesnis už vieno iš abiejų komponentų garų stangrumą. Dėl to šio ypatingo mišinio virimo taškas žemesnis negu betkurio kito; jis susideda iš 95,57% alkolio ir 4,43% vandens ir verda 78,15° temperatūra. Todėl šis mišinys kartotinai destiliuojant surūgusį skystį, būdamas žemesnio virimo taško, persidestiliuos visas.

Glicerinas yra alkolis, kuriame trys hidroksilų grupės, vadinasi, jis — triatomis alkolis: $CH_2OH. CHOH. CH_2OH$. Jis — sudedamoji riebalų dalis iš jų jis ir gaunamas. Nitruojant iš glicerino gaunamas nitroglicerinas (žiūrėk 344 pusl.).

Fenolas (karbolio rūgštis), $C_6H_5.OH$, — paprasčiausias benzolo alkolis. Šios eilės daugiaatomiai alkoliai — h i d r o c h i n o n a s ir p i r o g a l o l a s (atgaivintojai fotografijoje).

Eteras. Atimant vandens molekulą iš dviejų molekulų alkolio, susidaro eteras:



$$2\,CH_3OH \rightarrow (CH_3)_2O + H_2O.$$

taip antai, iš metilalkolio — **metileteras** ir iš etilalkolio — **etileteras** arba paprastasis eteras. Vandenį atimančioji medžiaga, sieros rūgštis, veikia silpnai šildant. Eteras išsiskiria garų pavidalu ir kondensuojamas.

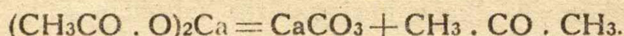
Etileteras — lakus skystis, verdąs 34,6° temperatūra. Didelis jo kiekis vartojamas jodo, riebalų ir kitų vandeny netirpstančių medžiagų tirpikliu; be to, jis vartojamas ir anestezijai.

Aldehidai ir ketonai. Jei angliavandenilio prie vieno anglio atomo pavaduojame du vandenilio atomu dviem hidroksilais, tai visuomet atskyla vanduo, ir susidaro aldehidai arba ketonai (antriniai aldehidai). Be to, jie gaunami, atsargiai oksiduojant pirminius arba antrinius alkolius. F o r m a l d e h i d a s H_2CO gaunamas, oksiduojant metilalkolį net oro deguonimi ir vartojant platiną katalizatoriumi vidutiniška temperatūra. Jis vartojamas redukcijai ir dezinfekcijai. A c e t a l d e h i d a s $CH_3C{-H \atop =O}$ gaunamas iš etilalkolio, oksiduojant chromo rūgštimi. Sintetiškai jis gaminamas iš acetileno, prijungiant vandens elementus. Pav., acetilenas leidžiama į gyvsidabrio druskų tirpinį koncentruotose rūgštyse. Iš aldehido redukuojant galima labai lengvai gaminti

etilalkolis. Chloralis (trichloracetaldehidas $CCl_3 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{-H}{=O}$) gaunamas iš alkolio, veikiant chloru.

Chloralis — švelnus migdomas vaistas ir tinkama medžiaga chloroformui gaminti ($CCl_3CHO + NaOH = CCl_3H + HCO . ONa$ skruzdžių rūgšties natrio druska).

Acetonas $CH_3 . CO . CH_3$ vartojamas tirpikliu ir bedūmiam parakui (Anglija) gaminti. Jis gaminamas, kaitinant iki 500° acto rūgšties kalkes (žiūrėk 397 pusl.).



$$(CH_3CO . O)_2Ca = CaCO_3 + CH_3 . CO . CH_3.$$

Rūgštys. Organiškos rūgštys charakteringos grupe $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-OH}$ (karboksilo grupe). Jos susidaro, oksiduojant pirminius alkolius, o antriniai (ketonui susidarius) ir tretiniai skaidosi į molekulas, turinčias mažesnį anglio atomų skaičių. Karboksilo grupės vandenilio atomas galima pavaduoti metalais. Organiškos rūgštys daugiausiai silpnos rūgštys.

„Ortorūgštyse" karboksilo grupės būtų formula — $COH\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$.

Laisvų ortorūgščių mes nežinome, bet iš jų išvedami **ortoesterai**.

Skruzdžių rūgštis — paprasčiausia organiška rūgštis: $HCO . OH$ (randama skruzdėse ir gailiose dilgėse) ir susidaro, oksiduojant metilalkolį. Skruzdėių rūgšties natrio druska galima lengvai gaminti sintezės keliu: anglio oksidas (dujos generatorinės) spaudžiamos jungiasi vidujine temperatūra su natrio šarmu:



$$CO + NaOH \rightarrow HCO . ONa.$$

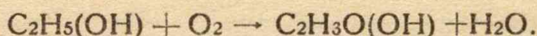
Iš skruzdžių rūgšties natrio druskos skruzdžių rūgštis išskiriama, veikiant sieros rūgštimi, paskum nutestiliuojant vakume.

Gryna skruzdžių rūgštis — skystis, verdąs 100,1° ir užšąląs 8,6° temperatūromis. Ji skiriama prie silpnesnių rūgščių grupės, tačiau ji daug stipresnė, negu acto rūgštis. Nors skruzdžių rūgšties molekuloje yra du vandenilio atomu, vis dėlto ji — vienabazė rūgštis. Iš rūgšties struktūros formulos tai aišku.

Pagal augščiau nurodytas sudarymo lygtis palaida skruzdžių rūgštis, veikiama tam tikrų katalizatorių, lengvai susiskaido į CO ir vandenį: $HCO . OH \rightarrow H_2O + CO$. Kiti katalizatoriai, kaip antai, rodžio metalas, ją suskaido į H_2 ir CO_2; dėl to

skruzdžių rūgštis — stiprus redukuotojas. Bet, antra vertus ir angliarūgštė tinkamomis sąlygomis galima redukuoti vandeniliu į skruzdžių rūgštį (B r e d i g'a s).

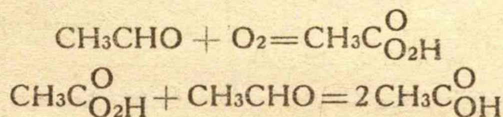
Acto rūgštis $CH_3CO.OH$. Ši rūgštis susidaro, sausai destiliuojant medį (376 pusl.). Dideli jos kiekiai gaminami ir iš praskiesto alkolio. Alkolis leidžiamas iš lėto pro medžių drožlių pripiltą statinę. Oras įeina pro sienelių skyles, ir bakterijos, kūrių būna druožlėse, sukelia alkolio oksidaciją:



$$C_2H_5(OH) + O_2 \rightarrow C_2H_3O(OH) + H_2O.$$

Vienas deguonis šaltyje alkolio neoksiduoja. Acto bakterijos (Bacterium aceti) turi įtakos oksidacijai; šių žemesniųjų organizmų vaidmuo šiuose ir kituose tokiuose procesuose tuo tarpu dar ne visiškai išaiškintas; gal būt, kad jie katalizuoja (žiūrėk rūgimą).

Gautame tokiu būdu praskiestame acto rūgšties tirpiny būna nuo 5 iki 13% rūgšties, jis paprastai vadinamas **actu.** Susidariusioji, sausai destiliuojant, acto rūgštis nusodinama kalkėmis, ir gaunamas kalcio acetatas, iš kurio, veikiant sieros rūgštimi, atpalaiduojama rūgštis. Frakcinės destiliacijos pagalba gaunama rūgštis, kurioje tėra nedaug vandens, galiausiai, šaldant — (palyg. 205 pusl.) gaunama grynoji acto rūgštis. Sintezės keliu galima gauti acto rūgštis iš acetileno, pavertus jį acetaldehidu ir paskui oksiduojant. Pav., deguonies molekula labai įdomiai jungiasi acetaldehido šviesa ir katalizatorių dėka žemomis temperatūromis; čia susidaro peracto rūgštis, kuri jau pati lengvai oksiduoja kitą aldehido molekulą į acto rūgštį:



$$CH_3CHO + O_2 = CH_3C{}^{O}_{O_2H}$$

$$CH_3C{}^{O}_{O_2H} + CH_3CHO = 2\,CH_3C{}^{O}_{OH}$$

Acetilenas paversti acto rūgštimi galima tomis pačiomis oksidacijos priemonėmis, kuriomis naudojamasi, gaminant acto rūgštį iš a c e t a l d e h i d o. Gryna acto rūgštis, kuri, šaltu oru, sušąla, taip pat vadinama „lediniu actu". Jis lydosi 16,7° ir verda 118° temperatūromis.

Acto rūgštyje metilo radikalas (CH_3 —) pavaduoja vieną skruzdžių rūgšties H atomą. (CH_3. COOH.; H. COOH). Kitos

organiškos rūgštys tokiu pat būdu išvedamos iš skruzdžių rūgšties; čia metilo grupę pavaduoja kiti radikalai.

Iš išdėstytų iki šiol aiškinimų matome, kad, nagrinėdami organiško junginio struktūros formulą, galime apie visas jo chemiškas savybes kur kas daugiau nusakyti, negu kad tai galime daryt su neorganišku junginiu. Organiškoje molekuloje chemiškus vienetus mes galime pavieniui pakeisti kitais vienetais arba tam tikromis grupėmis, ir šių mūsų įvestų į molekulą grupių arba vienetų rūšis nuosekliai keičia visos molekulos pobūdį. Pavyzdžiui, jei vieną vandenilio atomą pavaduojame organišku radikalu — C — O — H, tai junginys tuo paverčiamas rūgštimi; OH grupė, pava-



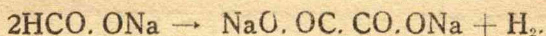
O

duojanti

vandenilio atomą, charakterizuoja alkolį. Kiekvienas pavadinimas molekuloje galima kartoti keletas kartų, ir gaunamos dvibazės ir tribazės rūgštys, dviatomiai ir triatomiai alkoliai (žiūrėk gliceriną) arba junginiai, kurių toje pačioje molekuloje grupė — OH ir — COOH (pieno rūgštis ir vyno rūgštis).

Rūgštymų rūgštis (oksalo rūgštis) $H_2C_2O_4$. Šios rūgšties sudėtis — $H_2C_2O_4$, ir ji dvibazė. Jos kalcio druska mažiausiai tirpsta iš visų kalcio druskų; ji būna daugely augalų adatų pavidalo krištolų puokštėmis. Rūgšti rūgštymų rūgšties kalio druska (rūgštus kalio oksalatas) būna įvairių rūšių r ū g š t y m ų s y v u o s e. Ši rūgštis galima gaminti, oksiduojant cukrų azoto rūgštimi.

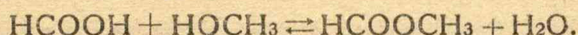
Rūgštymų rūgštis paprastai vartojama balto krištolinio hidrato pavidalu $H_2C_2O_4 . 2H_2O$. Ji rūpestingai kaitinama sublimuojasi be krištolinio vandens nesikeisdama. Stipriau pakaitinta, ji susiskaido į anglio dijoksidą ir skruzdžių rūgštį, o skruzdžių rūgštis, iš dalies, toliau skaidosi į vandenį ir anglio monoksidą. Vandenį atimančių medžiagų akivaizdoje, kaip antai sieros rūgšties, tesusidaro tik vanduo, anglio oksidas ir anglio dijoksidas (žiūrėk 388 pusl.). Rūgštymų rūgštis gaminama, kaitinant skruzdžių rūgšties natrio druską:



$$2HCO.ONa \rightarrow NaO.OC.CO.ONa + H_2.$$

Be to, žinomos v y n o r ū g š t i s, c i t r i n o s r ū g š t i s, o b u o l i o r ū g š t i s. B e n z o j i n ė r ū g š t i s — paprastoji benzolo eilės rūgštis $C_6H_5 . CO . OH$ (vienas benzolo H atomas pavaduotas karboksilo grupe). Iš šių rūgščių gaunami vandenį sugeriančiomis medžiagomis (koncentruota sieros rūgštis, P_2O_5) r ū g š t i e s a n h i d r i d a i, pav., a c t o r ū g š t i e s a n h i d r i d a s $CH_3CO . O . CO . CH_3$ (iš 2 acto rūgšties molekulų karboksilų grupių atskeliamas vienas H_2O

Esteras. Kai organiška rūgštis ir alkolis sumaišomi, jie labai lėtai reaguoja; šis procesas apverčiamas ir todėl niekumet nėra galutinis. Su skruzdžių rūgštimi ir metilalkoliu šis procesas vyksta tokiomis lygtimis:



$$HCOOH + HOCH_3 \rightleftarrows HCOOCH_3 + H_2O.$$

Čia pasigamina metilformijatas. Iš acto rūgšties ir etilalkolio susidaro etilacetatas (acto esteras):



$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_3O.$$

Jei šiuo atsitikimu imami ekvivalentiniai rūgšties ir alkolio kiekiai, tai pusiausvyra du trečdaliu bus pavirtusiu etilacetatu ir vandeniu. Visiškai tokia pat pusiausvyra nusistato, kai būna sumaišomas grynas etilacetatas su ekvivalentiniu vandens kiekiu.

Ši reakcija tarp alkolių ir rūgščių visuomet taip vyksta. Naujai susidariusiuose junginiuose rūgštusis rūgšties vandenilis pavaduotas radikalu, bet šie junginiai nėra disocijuoti jonais ir jų negalima laikyti druskomis. Jiems buvo duotas ypatingas įvardijimas **esteras.** Esteras gaminasi labai lėtai ir negalutinai; gaminimasis pagreitinamas daugeliu medžiagų, ypač rūgštimis. Vandenį sugeriančios medžiagos ardo pusiausvyrą, ir estero gaminasi kur kas daugiau. Tokiu būdu (pav., pridėjus koncentruotos sieros rūgšties) esterui gamintis galima tiek padėti, jog perdestiliavus gaunamas beveik grynas esteras. Šiam tikslui galima naudotis koncentruota sieros rūgštimi arba bevandeniu vario sulfatu.

Ir neorganinės rūgštys sudaro su alkoliais esterus. Pav., nitroglicerinas (344 pusl.) — esteras, ir būtų teisingiau jis vadinti gliceriltrinitratu. Šiam junginiui gaminti naudojamasi sieros rūgštimi, kaip vandens gėrikliu. Medvilninis parakas (344 pusl.) taip pat azoto rūgšties esteras, nes celiulioza — alkolio pobūdžio junginys. **Etilsulfatas** — sieros rūgšties esteras. Daugelis kvepalų ir vaisių eterų, kaip ir augalų bei gyvulių riebalai ir aliejai, taip pat esterai.

Estero gaminimasis — apverčiamas procesas; esterą skaido į rūgštį ir alkolį jau pakankamas vandens kiekis, o reakcija pagreitėja palaidų rūgščių akivaizdoje. Šis pagreitinimas proporcingas taikomosios rūgšties stiprumui. Bet pusiausvyros negalima pereiti, ir galutinis sistemos stovis palieka tas pats, kaip ir taikant vandenį.

Virinant esterą su stipriais šarmais, būtent natrio šarmu, susidaro atatinkamos rūgšties druska ir alkolis:



$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightleftarrows CH_3COONa + HOC_2H_5.$$

Susidariusios iš tam tikrų sudėtingų esterų kalio ir natrio rūgščių druskos vadinamos **muilais**, ir dėl to ši reakcija, apskritai, vadinama **apmuilinimu**. Apmuilinimo greitumas — šarmų stiprumų matas.

Muilai. Riebalai yra palmitino rūgšties ($C_{15}H_{31}CO.OH$), stearino rūgšties ($C_{17}H_{35}CO.OH$) ir olejino rūgšties (neprisotinta rūgštis $CH_3.(CH)_7.CH = CH.(CH_2)_7.CO.OH$) glicerino esterų mišiniai. Jie apmuilinami kalio ar natrio šarmais į vieną molekulą glicerino ir 3 molekulas riebalinės rūgšties kalio ar natrio druskos, t. y. muilo.

Šiedu skilimo produktu tirpsta vandeny. Bet, įdėjus į tirpinį valgomosios druskos, organiškųjų rūgščių natrio druskos iškrinta („jos išsūdomos"), ir lieka kietoji masė — muilas. Jei, natrio šarmo vietoj vartojamas kalio šarmas, tai ši masė būna pusiau skysta ir vadinama tepamuoju muilu.

Glicerino esteras, kaip ir paprastesni esterai, iš lėto skaidomas jau vandeniu. Bet perkaitintais garais riebalai smarkiai skaidomi hidrolizės keliu į palaidas organiškas rūgštis ir gliceriną. Rūgščių mišinys, kuris toku būdu gaunamas iš riebalų, — kieta, panaši į vašką, masė; ji žinoma „stearino" vardu ir vartojama žvakėms gaminti. Skysta olejino rūgštis atskiriama presu.

Šios rūgštys netirpsta vandenyje ir todėl nereaguoja į lakmų. Be kalio ir natrio druskų, visos kitos riebalinių rūgščių druskos vandenyje netirpsta. Kietojo vandens (65 pusl.) kalcio ir magnio druskos sudaro su muilu nuosėdas. Muilo tirpinys valo dėl kolojidališkai chemiškų priežasčių; chemiški procesai čia vargu bau turi reikšmės.

Džiūstantieji aliejai. Džiūstantieji aliejai žymūs tuo, kad jie ore, prisijungdami deguonį, duoda sausus „pakasto aptraukalus". Svarbiausias džiūstančiųjų aliejų — sėmenų; jis plačiai vartojamas lakams ir linoleumui gaminti; kiti šios rūšies aliejai: medžių aliejus, kanapių aliejus, aguonų aliejus, riešutų aliejus. Šie aliejai — neprisotintų rūgščių esterai. Linų aliejuje svarbiausi linolo rūgšties $C_{17}H_{31}COOH$ ir linoleno rūgšties

$C_{17}H_{29}COOH$ glicerino esterai. Sėmenų kaitinamas su švino arba mangano oksidu, paskum „virinamas" ir atšalęs duoda „pakastą", kuris labai lengvai absorbuoja deguonį; oksidai, ypač mangano oksidas, čia reikalingi deguoniui perkelti ir jie pagreitina sausėjimo procesą.

ANGLIAHIDRATAI IR RŪGIMO PROCESAI.

Angliahidratai. Įvairios cukraus, krakmolo ir celiuliozos rūšys — artimai susijusių junginių grupė. Jie vadinami angliahidratais, nes jų daugumo sudėtyje vandenilis su deguonimi taip santykiuoja, kaip ir vandenyje.

Dekstroza, vadinama ir **gliukoza** arba **vynuogių cukrumi,** balta krištolinė medžiaga sudėties $C_6H_{12}O_6$. Šio cukraus yra saldžių vaisių, pav., vynuogių syvuose.

Žinomiausis cukrus — **nendrių cukrus** $C_{12}H_{22}O_{11}$, kurio gali duoti iki 18% syvai, išspausti iš nendrių; cukrinių runkelių syvuose kartais esti nuo 16 iki 20% cukraus. Cukrui gauti runkeliai ekstraktuojami vandeniu, ir cukraus tirpinys garinamas tol, kol išsikristalizuoja cukrus. Tirpinys, iš kurio daugiau neišsikristalizuoja cukraus, vadinamas p a t a k o m i s (melaze).

Jei virinsime nendrių cukraus tirpinį su silpnai parūgštintu vandeniu, tai cukrus pamažėl hidrolizės keliu susiskaidys į dekstrozą ir levuliozą: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Rūgštis reakcijoje veikia kaip katalizatorius, ir greitumas, kuriuo skaidomasi, pareina nuo vandenilio jonų koncentracijos. Todėl cukraus skaidymosi greitumas — rūgščių stiprumo matas, ir šio metodo ypatybė ta, kad rūgštis nesuvartojama minėtame procese, o visą laiką palaiko nepakitusią koncentraciją. Šis nendrių cukraus skaidymasis vadinamas **inversija**, o susidarąs abiejų cukrų mišinys vadinamas invertuotu cukrumi. Nendrių cukraus inversija taip pat vyksta įtakoje ir tam tikrų cheminių junginių, kurie atskirai gaunami iš mielių (žiūr. toliau).

Jei keturi anglio atomo valentingumai būna pavaduojami įvairių grupių (a s i m e t r i š k a s a n g l i o a t o m a s), tai susidariusio junginio savybė, būnant tirpinyje, sukti poliarizuotos šviesos plotmę. Mes tada kalbame apie **„optiškai aktingus" junginius.** Nendrių cukrus, kaip ir dekstroza, suka dešinėn; levulioza stipriau suka kairėn, negu dekstroza dešinėn; dėl to iš dešinėn sukančio nendrių cukraus tirpinio susidaro kairėn sukąs invertuoto cukraus tirpinys; iš čia ir įvardijimas — inversija.

Dirbtinai junginius su asimetriniu anglio atomu gaminant visuomet gaunami lygūs dišinėn ir kairėn sukančių modifikacijų kiekiai, t.y. mišinys, kuris optiškai, matyt, nėra aktingas.

Krakmolo giminingumas su cukrumi matomas ne tik iš jo formulos $(C_6H_{10}O_5)n.\ H_2O$, bet ir iš to fakto, kad, virinant krakmolą su praskiestomis rūgštimis, tarp kitų hidrolizo produktų gaunama ir dekstroza. Taip technikos keliu gamina „gliukozą". Krakmolas — netirpstanti balta medžiaga, kurios yra mažų grūdelių pavidalu vaisiuose ir kitose augalų dalyse.

Celiuliozа — tos pačios sudėties, kaip ir krakmolas. Tinkamai hidrolizuojama celiuliozа kokybiškai galima paversti vynuoginiu cukrumi.

Augalų narvelių sienelių medžiaga iš celiuliozos. Ji daugiau ar mažiau inkrustuota (lignino, kutino, pektino).

Celiuliozai iš medžių gaminti ligninas pašalinamas, virinant medieną su natrio hidroksido arba kalcio bisulfito tirpiniu. Tokiu būdu gautoji celiuliozа baltinant galima dar toliau valyti. Medvilnė, linai ir kanapės iš esmės — celiuliozа. Filtruojamas popierius ir vata — beveik chemiškai gryna celiuliozа. Popieriaus pagrindinė masė — celiuliozа. Dirbtinis šilkas taip pat celiuliozа, kuri suverpiama plonų siūlų pavidalu iš celiuliozos tirpinių arba jos darinių [nitroceliuliozos, celiuliozos ditijokarbonatas (viskoza)].

Rūgimas. Taip vadinama visa eilė įvairių chemiškų procesų, kurie vyksta įtakoje katalizatorių, išskiriamų gyvų organizmų. Šie junginiai vadinami **enzimais;** daugeliu atvejų jie galima išskirti iš organizmų tirpiklių pagalba. Jie katalizuoja, nes pakanka visai mažų enzimų kiekių labai didelių masių chemiškai reakcijai sukelti, patys enzimai visai nekinta.

Šios rūšies organizmai galima skirstyti į tris klases, kurių kiekviena išskiria specifiškos rūšies enzimus, tepajėgiančius daugeliu atvejų greitinti arba vykdyti tik ypatingos rūšies chemiškas reakcijas: 1. **Pelėsių grybeliai,** kurie auga cukraus tirpiny, mėsos ekstrakte arba kituose maitinamuose skysčiuose, kelia kitimus, kurie, apskritai, vadinami puvimu. 2. **Tam tikros bakterijos** žadina alkolio oksidaciją į acto rūgštį (397 pusl.). Kaikurios iš jų skaido ir cukrų; čia, be kitų produktų, gaunamos sviesto ir pieno rūgštys. 3. **Mielių grybai (saccharomyce-**

tes) auga cukraus tirpiniuose ir skaido cukrų į alkolį ir angliarūgštę. Šis cukraus skaidymasis žinomas alkolinio rūgimo vardu.

Jei paliksime vynuogių syvus tam tikroje temperatūroje, tai jie greit pradės rūgti dėl dauginimosi rūgimo grybelio (S. ellipsoideus), kuris yra ant uogų plėnelės ir kelia cukraus skaidymąsi. Didžiausia cukraus dalis skaidosi į alkolį ir anglio dijoksidą: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$; be to, čia susidaro kiek įvairių kitų junginių. Skystis šnypščia dėl anglio dijoksido išsiskyrimo. Po rūgimo **vynui** duodama nusistoti, kol nusės storokas sluogsnis tos medžiagos, kuri vadinama vyno akmenimi ir kuri susideda daugiausia iš rūgščios vyno rūgšties kalio druskos (kalijumtartratas) $KHC_4H_6O_4$ (Cremor tartari). Kadangi cukraus koncentracija vynuogių syvuose maža, tai ir susidariusio alkolio kiekis ne labai didelis. Vyną destiliuojant, gaunamas skystis, kuriame daug daugiau alkolio; jis vadinamas **koniaku.** Tam tikra vynų ir koniakų rūšis pareina nuo kitų medžiagų, kurių yra iš pat pradžios rūgstančiame skystyje dėl pašalinių rūgimo produktų ir junginių, kurių susidaro dėl lėto chemiško proceso, gėrimams stovint ilgą laiką.

Alui gaminti reikia iš pradžios įvairių javų rūšių, ypač miežių, krakmolas paversti cukrum. Krakmolas paverčiamas cukrumi pagalba d i j a s t a z o s , kurios žymūs kiekiai gaminasi dygstančiuose miežiuose[1]. Kai šio neorganizuoto fermento kiekis pasiekia maksimumą, miežius džiovina ir sumala. Gautas produktas, vadinamas salyklu, sumaišomas vandeny su dar nerūgusiais javų grūdais, ir šis mišinys lėtai šildomas. Šildoma dijastaza hidrolizo keliu veikia krakmolą, ir gaminasi cukrus, vadinamas maltoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Šis tirpinys filtruojamas ir virinamas, potam atšaldomas. Paskui jis pilamas į rauginamuosius kubilus, ir pridedama paprastų mielių (S. cerevisiae). Mielės auga ir skaido kiekvieną maltozos molekulą į dvi dekstrozos molekulas, o ši skaidosi toliau mums jau žinomomis, aukščiau nurodytomis, lygtimis į alkolį ir anglio dijoksidą. Be jų, pasilieka tirpinyj dar žymūs kiekiai kitų medžiagų, ekstraguo-

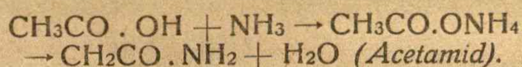
[1] Duonos, bulvių ir kitokio maisto krakmolas seilėmis paverčiamas cukrumi. Kadangi krakmolas netirpsta, tai, aišku, negali prasisiurbti pe virškinamojo trakto sieneles; cukrus gi tirpsta ir gali per jas prasisunkti. Panašiai ir mūsų maisto baltyminės dalys pilvo pepsino veikimu paverčiamos peptonais, kurie tirpsta ir kurie gali būti sunaudoti (asimiliuoti).

tų iš javų grūdų; jie daro vadinamąjį „ekstraktą", kurio kiekybė ir kokybė pareina nuo įvairių alaus rūšių.

Degtinė gaminama tokiu pat būdu, bet šiam tikslui daugiausia naudojamasi kitais krakmolo šaltiniais, kaip antai: bulvėmis, ryžiais ir kukuruzais. Šiame raugintame skystyje alkolio tėra labai maža, ir dėl to jis destiliuojamas. Kadangi alkolis už vandenį lakesnis, tai jis nusidestiliuoja pirmiau, tokiu būdu gaunamas alkolingesnis destiliatas. Tokiu pat būdu gaminami dideli kiekiai alkolio ir technikos tikslams; čia, paprastai, imama bulvių krakmolas.

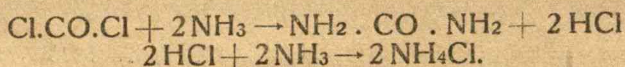
Azotingieji organiški junginiai. Viena šių junginių klasė gaunama iš amonijako, pavaduojant vandenilio atomus organiškais radikalais. M e t i l a m i n a s CH_3NH_2 — stipriai kvepiančios dujos, kurios, ištirpusios vandenyje, turi šarminę reakciją ir su rūgštimis, kaip ir amonijakas, sudaro druskas. A n i l i n a s $C_6H_5NH_2$, turįs benzolo radikalą, svarbiausioji, daugeliui organiškų dažų tinkama, medžiaga.

R ū g š č i ų a m i d a i gaunami iš amonijako, pavaduojant vieną H atomą rūgšties radikalu:



$$CH_3CO\,.\,OH + NH_3 \rightarrow CH_3CO.ONH_4$$
$$\rightarrow CH_2CO\,.\,NH_2 + H_2O \; \textit{(Acetamid).}$$

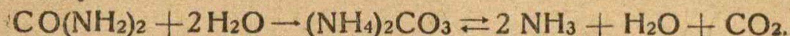
Angliarūgštės amidas — š l a p a l a s $NH_2.CO.NH_2$. Pav., jis gaunamas iš karbonilchlorido ir amonijako:



$$Cl.CO.Cl + 2NH_3 \rightarrow NH_2\,.\,CO\,.\,NH_2 + 2HCl$$
$$2HCl + 2NH_3 \rightarrow 2NH_4Cl.$$

Šlapalas — balta krištolinė kieta medžiaga. Jis, priešingai kaip amonijako chloridas, tirpsta alkolyje. Šlapalas buvo jau seniai žinomas, dar prieš sužinant sintezinį jo gaminimo būdą. Jis — svarbiausiasis produktas azoto junginių skaidymosi gyvulių kūnuose ir yra gyvulių šlapume. Buvo manoma, kad jis — tipingas organiškas junginys, kaip seniau buvo suprantama (342 pusl.). 1828 metais Vöhler'iui pasisekė jis pagaminti sintezės keliu (žiūrėk cijanatus). Tai buvo pirmoji tikrojo „organiško" junginio chemijos sintezė, ir po šio sudarimo greitu laiku buvo surasta visa eilė naujų sėkmingų sintezių. Apie 1840 metus organiškoji chemija, kurios galutinis tikslas buvo gyvybės paslapties suradimas, virto anglio junginių chemija, o ši — neorganiškosios chemijos šaka.

Tam tikrų fermentų veikiamas šlapalo tirpinys vandenyje gali prijungti dvi tirpiklio molekulas, gamindamas amonio karbonatą:



$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 2NH_3 + H_2O + CO_2.$$

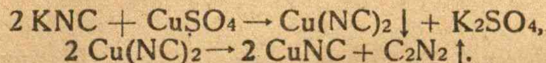
Susidaręs amonio karbonatas labai nepastovus ir lengvai skaidosi į angliarūgštę ir amonijaką. Tuo ir aiškinamas ryškus daugelio skaidančiųsi vandens nuotakų amonijako kvapas.

Šlapalas galima gauti iš amonio karbonato atskeliant vandenį, be to, iš kalcio cijanamido (žiūrėk ten). Molekulinis kietas šlapalo ir vandenilio peroksido junginys $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ imamas medicinoje dezinfektorium (p e r h i d r i t a s, o r t i z o n a s).

Svarbios organiškų sintezių medžiagos — nitrojunginiai, kuriuos gauname veikdami azoto rūgštimi organiškus junginius, pav., benzolas, $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_4H_5NO_2 + H_2O$, sudaro nitro benzolą, kurį redukuojant geležimi ir druskos rūgštimi gaunamas anilinas. Iš fenolo gaunamas trinitrofenolas, t. y. p i k r i n o r ū g š t i s, kuri yra sprogstamoji medžiaga.

Cijano vandenilio rūgštis. HCN. Šios rūgšties sudėtis — $H - N = C$. Ji lengvai gaunama, veikiant rūgštimi cijanidą (žiūrėk kalio cijanido) ir paskui destiliuojant. Ši rūgštis — bespalvis skystis, kuris verda 26,5° temperat., karčių migdolų kvapo; ji nepaprastai nuodinga. HNC viena iš silpniausių rūgščių ir vandeniniame tirpiny tėra vos jonizuota. To dėliai kalio cijanidas lengvai vandens hidrolizuojamas, ir jo vandeninis tirpinys turi stiprią šarminę reakciją. Iš visų cijano vandenilio rūgšties savybių galima spręsti, kad ji — neprisotintas junginys; šis faktas taip pat išreiškiamas augščiau nurodyta formula.

Cijanas C_2N_2. Nedidelis šio junginio kiekis susidaro elektros šviesos lanką leidžiant tarp anglio elektrodų azoto atmosferoje. Jis taip pat gaminamas, pilant vario sulfato tirpinį į šiltą kalio cijanido tirpinį. Iš pradžios iškrinta vario dicijanidas, o šios nuosėdos tuojau skaidosi į vario monocijanidą ir cijano dujas:



$$2KNC + CuSO_4 \rightarrow Cu(NC)_2 \downarrow + K_2SO_4,$$
$$2Cu(NC)_2 \rightarrow 2CuNC + C_2N_2 \uparrow.$$

Cijanas — labai nuodingos dujos, savotiško silpno kvapo. Jis, įleistas į kalio šarmo tirpinį, sudaro cijanidą ir cijanatą:



$$C_2N_2 + 2KOH \rightleftarrows KCN + KCNO + H_2O$$

vadinasi, jis elgiasi visai analogiškai kaip halogenai.

Cijanatai. Jei į išlydytą kalio cijanidą įdedama lengvai redukuojamo oksido, kaip antai švino oksido (PbO), tai išlydytas metalas (švinas) susirenka ant geležinio tiglio dugno, ir pasigamina kalio cijanatas:



$$KNC + PbO \rightarrow KNCO + Pb.$$

Cijanato rūgštis labai nepastovi. Amonio cijanatas itin įsidėmėtinas dėl savo virtimo šlapalu.

Kai amonio cijanatas arba amonio druskos mišinys su kalio cijanatu pašildomas kurį laiką vandeniniam tirpiny, įvyksta intramolekulinis persigrupavimas, ir, tirpiniui atšalus, išsikristalizuoja didelės šlapalo prizmės:



$$NH_4 . CNO \rightleftarrows CO(NH_2)_2.$$

Ši reakcija — apverčiama, ir dėl to keturi ar penki amonio cijanato procentai lieka be atmainos. Abiejų junginių visai skirtingos chemiškos savybės: amonio cijanatas — stipriai disocijuota jonais druska, o šlapalas ne druska, bet junginys, panašus į amonijaką, kuris jungiasi su rūgštimis, sudarydamas druskas. Vienodos sudėties, bet įvairių savybių junginiai, vadinasi **izomeriniai.** Formulose šis jų savybių įvairumas reiškiamas molekuline struktūra.

Mes pažįstame ir kitas svarbias izoterminių junginių rūšis. Nors molekulinė junginių struktūra vienoda, bet jie gali būti skirtingi, jei vienodi pavaduotojai molekuloje turi skirtingas vietas, pav., $Cl_2HC.CH_3$ (etilidenchloridas) ir $ClH_2C.CH_2Cl$ (etilenchloridas) arba $CH_3.CH_2.CH_2CO.OH$ (sviesto rūgštis) ir $(CH_3)_2.CH.CO.OH$ (izosviesto rūgštis).

Tijocijanatai (rodanatai). Jei kalio cijanidas vandens tirpiny virinamas su siera arba polisulfidu (282 pusl.), tai jis virsta kalio tijocijanitu. Šia druska naudojamasi geležies ($Fe^{\cdots}$) jonams įrodyti, nes geležies (3) tijocijanatas tamsiai raudonos spalvos (palyg. 168 pusl.). Amonio tijocijanatas 170° temperatūra virsta, analogiškai kaip amonio cijanatas, tijokarbomidu (tijošlapalas).

Pratimai.

1. Sustatykite struktūros formulą heksanui (389 pusl.), metilacetatui (389 pusl.), etilformijatui (389 pusl.), etilenbromidui (394 pusl.), rūgštimų rūgščiai (399 pusl.), etileterui (396 pusl.).

2. Sustatykite lygtis: aliuminio karbido pasigaminimui (379 pusl.), krakmolo į maltozą hidrolizui (403 pusl.) ir riebalų apmuilinimui.

4. Įvardinkite visus ikišiol paminėtus pavyzdžius, kurie liečia katalizą (pav., 37, 63, 64, 109, 157, 288, 303, 306, 402 403 pusl.).

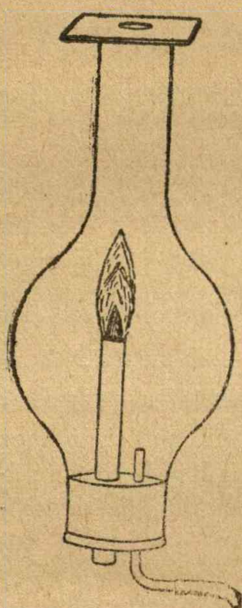
XXIX SKYRIUS

Liepsna.

Įvardijimo reikšmė. Pirmiausia reikia išaiškinti, kas liepsnos gaminimuisi charakteringa. Kada kieta medžiaga, kaip antai anglis, rusa, išspinduliuodama šviesą, šio reiškinio mes dar nevadiname liepsna; šviesos pasireiškimas liepsnos gaminimui necharakteringas; taip pat sprogstamo dujų mišinio degimas — ne liepsna.

Bet kada šviečiamosios dujos, išėjusios iš degyklos (lempelės) vamzdžio, uždegamos, tada vyksta chemiška reakcija tarp dujų srovės ir atmosferos deguonies labai siauroje zonoje, kuri yra apie rusančią dujų masę. Svarbu žiūrėti į tai, kad degimas tevyksta tik ribų zonoje, o ne rusančios dujų masės viduj. Šį reiškinį mes vadiname liepsna. Tas pats reiškinys būna ir degant žvakei, kur, rodosi, betarpiškai sudega kieta medžiaga. Iš tikrųjų, kietoji žvakių medžiaga dėl degimo šilimos pirmiau virsta dujomis. Tai galima įrodyti, įstatant į liepsnos vidų siaurą vamzdį, tuo būdu surenkant išsiskiriančias dujas ir uždegant jas prie vomzdžio galo; jos degs, kaip ir šviečiamosios dujos. **Liepsna — rusanti dujų masė, apgaubta labai siaura zona, kurios viduj jungiasi išsiskyrusios dujos ir apsupęs jas atmosferos deguonis.**

Chemijos atžvilgiu nėra jokio skirtumo, ar dujose deguonis bus iš išorinės ribų zonos, o degamosios dujos liepsnos kūgio viduj, ar priešingai. Šviečiamųjų dujų atmosferoje liepsna turi būti palaikoma oru. Tai lengva įvykdyti (93 pieš.) nurodomu būdu: cilinderis viršuj iš pradžios uždaromas ir pro stačiu kampu išlenktą vamzdį pripildomas šviečiamųjų dujų. Praslinkus kelioms minutėms, šviečiamosios dujos galima uždegti apatiniame gale plataus tiesaus vamzdelio, išsikišusio į paviršių.


93 pieš.

Jei dabar cilinderį iš viršaus atidarysime taip, kad šviečiamosios dujos galės išsiskirti, tai liepsna dėl aukštyn nukreipto traukimo kils vamzdyje į viršų, ir gausime liepsną, kuri palaikoma oru ir dega šviečiamosiose dujose. Tokioje atmosferoje žvakę, degančią ore, atstotų tokios medžiagos, kurios dėl degimo šilimos išskiria deguonį. Pav., stipriai įkaitintas kalio chloratas dega be paliovos.

Šviečiamosios liepsnos. — Vandenilio liepsnos beveik nematyt, nes bemaž visa degimo energija virsta šilima. Tinkamos kietos medžiagos, kaip antai: platinos viela, degintos kalkės arba cirkonis, vandenilio liepsnoje spinduliuoja šviesa (62 pusl.): šviečiamoje liepsnoje kietosios medžiagos raudonai arba baltai įkaitinamos labai karšta dujų mase.

Auerio šviesa (Auerlicht) taip pat paremta liepsnos šilimos efektu. Pati liepsna šiuo atveju Bunzeno degykloj (žiūrėk žemiau) nešviečia. Ši liepsna dega viduj tankaus oksido tinklelio, susidedančio iš 99%/0 torio oksido (ThO_2) ir 1% cerio dijoksido.

Torio oksido su cerio oksidu santykis turi, nelygu liepsnos temperatūra, svyruoti tik labai siaurose ribose, nes didesnį ar mažesnį cerio dijoksido kiekį įvedus žymiai sumažėja šviesos stiprumas (žiūrėk taip pat torį). Oksido tinklelis gaminamas, šlapinant medvilnę arba dirbtinį šilką žemių tirpiniu ir paskui duodant sudegti organiškiems plaušams.

Magnis ir fosforas sudega kietomis medžiagomis, kurios baltai įkaitusios spinduliuoja skaidrią šviesą. Dabar lengva suprasti ir šviečiamųjų dujų liepsnos švietimas: dujos tedega tik išorinėje zonoje, o rusančios dujų masės viduje labai anglingi vandeniliai skaidosi, išskirdami anglį, ir anglis spinduliuoja šviesą. Anglis galima išskirti suodžių pavidalu ant šalto daikto, įkišto į liepsną, pav., ant šaltos parcelenines lėkštės.

Bunzeno degykla. Kada šviečiamosios dujos prieš uždegant sumaišomos su oru ir tik potam šis šviečiamųjų dujų bei oro mišinys uždegamas degyklos vamzdžio gale, tai gaunama liepsna, kurioje anglis daugiau nebeišsiskiria; vadinasi, liepsna nebešviečia. Bunzeno degykloj šviečiamosios dujos veržiasi pro siaurą skylutę, kuri yra degyklos apačioj, į platesnį vamz-

dį, kurio apačioje prie angos skylutės yra apskričios skylelės; šių skylelių dydis galima keisti įtaisytu sukamuoju žiedu. Patekusi į vamzdį, dujų srovė siurbia pro šias skylutes vadinamojo p i r m i n i o o r o, kuris degyklos vamzdyje maišosi su šviečiamosiomis dujomis, ir, užsidegus šviečiamųjų dujų bei oro mišiniui, jau liepsnos viduje ima iš dalies degti. Lengva pastebėti, kad įsiurbtas oro kiekis galima didinti, leidžiant dujoms veržtis iš įeinamosios skylės, duodant didesnį spaudimą. Šiuo principu remiasi suspaustosios dujos, kur jos teka (veržiasi) 2000 mm. vandens stulpo spaudimu, o paprastai dujos tebūna suslėgtos tik 40 mm. vandens stulpu. Užuot leidus dujas didesniu spaudimu, galima taip pat į degyklos vamzdį pūsti suspausto oro, o pačios dujos veršis tik paprastu spaudimu suslėgtos; tokios degyklos vadinamos **įpučiamomis.** Nešviečiamoji Bunzeno liepsna karštesnė už šviečiamųjų dujų liepsną, o ją praneša **suslėgtųjų dujų liepsna** ir **įpučiamoji liepsna.** Kaip galima išsiaiškinti ta temperatūros efekto kilmė? Čia mes pastebime, kad, pritekant orui, liepsna, palyginti su šviečiamąja liepsna, sumažėja puse arba trečdaliu. Kaip šviečiamoje, taip ir nešviečiamoje liepsnoje sudega tas pats dujų kiekis, gamindamas, pagaliau, tų pačių degimo produktų; tad ir visas šilimos kiekis abiem atsitikimais turi būti vienodas, nes išskirta šilima nepareina nuo protarpinių sistemos liepsnų (palyg. 937 pusl.). Vadinasi, Bunzeno liepsnoje išskirtas šilimos kiekis suspaustas mažesnėje erdvėje, tad ir gaunama augštesnė vidutiniška temperatūra. Didžiausias šilimos efektas gaunamas, kai visas dujoms degti reikalingas oras leidžiamas kaip **pirminis** oras, nes tada turime mažiausią liepsnos tūrį, vadinasi, ir augščiausią šilimos koncentraciją. Tai būna suslėgtųjų ir įpučiamųjų dujų degykloje; paprastoje gi Bunzeno degykloje degimas tevyksta, iš dalies, liepsnos viduje, iš dalies, išorinėje zonoje dėl išorinio, vadinamojo a n t r i n i o o r o pertekliaus.

Šviečiamosios dujos ir oras Bunzeno degyklos vamzdyje sudaro sprogstamąjį mišinį, ir sprogimo liepsnos išsiplėtimo greitumas pareina nuo santykio tarp šviečiamųjų dujų ir oro. Greitumas sprogimo išsiplėtimo į apačią veikia prieš šviečiamųjų dujų ir oro mišinio į viršų nukreiptos srovės greitumą. Kai šiuodu greitumu būna lygiu, tai atvirame degyklos vamzdžio gale degs Bunzeno liepsna. Nedaug oro kiekį padidinus, sprogimas greitėja, ir liepsna tokiu būdu pajėgia persimesti **vamzdeliu žemyn priešais tekančią dujų srovę. Šis reiškinys**

dažnai pastebimas Bunzeno degykloje, kai skylutės, pro kurias įeina oras, per didelės, arba kai oro išteklius iš karto padidėja. Liepsna tuomet **nušoka** žemyn ir dega žemutinėj vamzdžio daly.

Liepsnos zonos. Atidžiai sekant šviečiančią liepsną, joje lengvai galima pastebėti įvairių zonų. Viduje matome tamsų kūgį, kuriame dujos dar yra nepasiekusios užsidegimo temepratūros, ir nedega. Jei į jį įkišime degtuko galvelę, tai ji kurį laiką neužsidegs. Tamsusis kūgis apgaubtas ryškiai mėlynu apsiaustu (C 94 pieš.), kuris galima geriausiai matyti žemutinėje liepsnos dalyje. Kūgio pavidalo zona B — šviečiančioji dalis, kuri savo ruožtu beveik visiškai apgaubia C. Šviečiančioji liepsna yra apgaubta nešviečiančio paviršiaus A, kuris tematomas tik rūpestingai užtemdžius šviečiančią liepsnos dalį. Vadinasi, šviečiančioje dujų liepsnoje turime skirti keturias atskiras zonas. Nešviečiančioje Bunzeno liepsnoje trūksta šviečiančio sluoksnio tėra tik tamsus zonos kūgis, kur užsidegimo temperatūra dar nėra pasiekta, mėlynai žalias kūgis ir mėlynas sluoksnis. Šiose zonose vyksta įvairūs chemiškieji procesai.


94 pieš.

Šviečiamųjų dujų sudėtis. Prieš susipažįstant su vykstančiais dujų liepsnoje chemiškais procesais, reikia susipažinti su šviečiamųjų dujų sudėtimi. Akmens anglio dujos gaunamos, sausai destiliuojant anglius. Iš retortų dujos leidžiamos į plaunamuosius indus, kad jos atsiskirtų nuo amonijako ir dervos, svarbiausiųjų dujų dirbtuvių pašalinių produktų. Dar lieka nepašalintos svarbiausios dujų priemaišos — sieros dijoksidas ir cijanas. Sieros dijoksidas pirmiau buvo išskiriamas kalkėmis, dabar jis bendrai pašalinamas, absorbuojant jį geležies oksido hidratais, kurie prijungia jį ir cijaną sulfocijanato arba geležies cijano junginių pavidalu. Amerikoje vandens dujos (palyg. 385 pusl.) turi didelės reikšmės, bet ir Vokietijoje jos ūkio reikalams dažnai imamos su šviečiamųjų dujų priemaišomis. Pirma, kai dar nebuvo žinoma Auer'io šviesa, vandens dujų kokybė buvo nustatoma iš šviesos stiprumo, matuojamo Hefner'io žvakėmis (HK); dabar visas dujų švietimas nustatomas iš jų šilimos efekto ir išreiškiamas kalorijomis pro m^3. Dujų šilimos efektas pareina nuo jų chemiškos sudėties; šviečiamųjų dujų

šilimos efektas — maždaug 5000 kal., vandens dujų — 2700 kal. Todėl vandens dujų šilimos efektas didinamas, primaišant dujų arba garų, turinčių didelį šilimos efektą; šis procesas vadinamas „karboracija".

Sudedamosios dalys.	Akmens anglių dujos.	Vandens dujos.	Aliejinės dujos
Anglio dijoksidas . . .	2,0	5,6	1,0
Angliavandeniliai C_nH_m, pav. etilenas, benzonas . . .	4,0	0,3	33,0
Anglio oksidas . . .	8,3	37,3	2,5
Vandenilis	51,8	51,6	15,0
Metanas	29,0	0,6	46,0
Azotas	5,0,	4,6	2,0
Deguonis	0,5	0,3	0,5
Degimo šilima . . .	apie 5000 kal.	2730 kal.	apie 10000 kal.

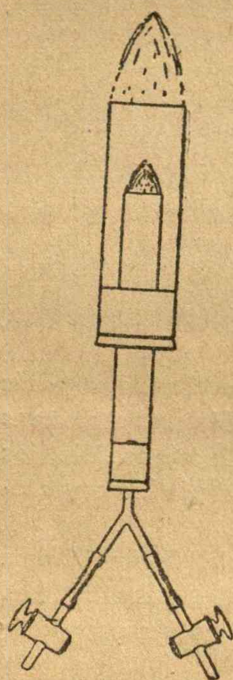
Paprastai vandens dujos karboruojamos benzolo garais arba žibalo angliavandeniliais. Iš duotos lentelės matyt akmens anglių dujų, vandens dujų ir aliejinių dujų (Pinčo) sudėtis; jos tesusideda tik iš aliejaus susiskaidymo produktų ir buvo vartojamos geležinkelio traukinių vagonams šviesti.

Iš šios lentelės galima matyti, kad dujų degimo šilima žymiai pareina nuo jų sudedamųjų dalių; tenka pabrėžti, kad praktikoje yra ir žymių nukrypimų nuo šių duotųjų pavyzdžių dydžių.

Chemiškieji procesai Bunzeno liepsnoje. Chemiški procesai Bunzeno liepsnoje, ypač bandymai aiškintis — 1) dujų liepsnos švietimą, 2) kodėl nešviečia liepsna tų pačių dujų, sumaišytų su oru — buvo daugelio rūpestingų tyrinėjimų objektas. Kyla klausimas: kodėl anglis atsipalaiduoja pirmuoju atveju, o ne antruoju?

1. Aiškintis laisvojo anglio buvimui šviečiamoje liepsnoje buvo iš pradžių spėjama, kad angliavandeniliai nevisiškai sudega. Buvo įsivaizduojama, kad pirmiau sudega molekulų vandenilis, o anglis pasilieka laisvas, kol sudegs visas vandenilis, ir anglis išorinėje liepsnos dalyje susijungs su didesniu deguonies kiekiu; dėl vandenilio degimo šilimos anglis smilksta. Bet ši teorija remiasi klaidingais spėliojimais ir eksperimentų

nepatvirtinta. Ji išeina iš žinomo fakto, kad vandenilio dujos dega lengviau už kietą anglį. Bet tokio palyginimo negalima taikinti dujų pavidalo anglio degimui, nes joje abu elementu — dujų pavidalo.



95 pieš.

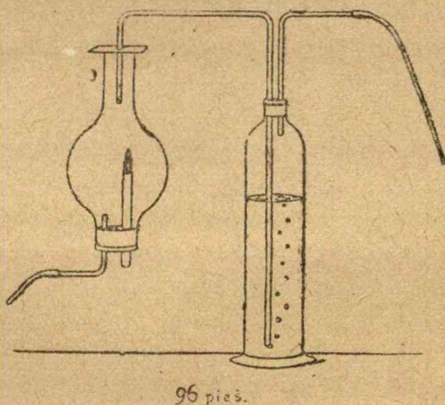
Klausimui išspręsti reikėjo tiksliai ištirti procesai, vykstą vidujinėje mėlynoje liepsnos zonoje. Tam keliąsurado Teclu's, Smithels'as ir Inglė, atskirdami vidujinį branduolį nuo apsiausto: liepsna «suskaidoma». Smithels'as šiam tirkslui konstruavo tokį aparatą. Dujų mišinys su oru išsiskverbia iš apačios į aparatą (fig. 95). Dujų ir oro santykis galima lengvai keisti. Didinant oro perteklių, galiausiai, pasiekiamas taškas, kur vidujinis liepsnos branduolas slenka žemyn ir dega toliau ant siauro vamzdžio, nes čia sprogimo liepsna susiduria su skverbiančia didesniu greitumu dujų srove. Liepsna dabar suskaidyta į vidujinį ir išorinį kūgį, ir įtaisytu platesniame vamzdyje šoniniu vamzdžiu (kuris čia neatvaizduotas) galima atsiurbti per vidujinį kūgį pereinančios dujos, tirti. Tokiu būdu įžvelgiama į Bunzeno degyklos procesus. Buvo surasta, kad mėlynam kūgy beveik visai nesudega vandenilis, o anglis buvo visiškai sudegęs į anglio monoksidą. Tas pats rezultatas buvo gautas, kai į liepsną buvo leidžiama, vietoj šviečiamųjų dujų, turinčių daug laisvo vandenilio, **grynas metanas**. Iš to išeina, kad angliavandeniliui iš dalies tedegant, iš pradžios veikiamas anglis.

Be to, reikia spėti, kad šviečiamojoj liepsnoj, kurioje anglis trumpiausią laiką laisvas, yra ir palaido vandenilio.

Palaido anglio ir vandenilio mišinio susidarymas galima teišsiaiškinti tik angliavandenilių disocijacija, iš kurių ypač svarbus etilenas. Mes jau žinome (394 pusl.). kad kaitinamas etilenas skaidosi į acetileną, o acetilenas — į anglį ir vandenilį. **Mūsų spėliojimui patvirtinti tereikia įrodyti, kad acetile-**

nas iš tikrųjų reiškiasi protarpiniu produktu. Ir iš tikrųjų pastebėta, kad dideli acetileno kiekiai gaminasi, kai Bunzeno degyklos liepsna „krinta" ir dujos sudega nevisiškai dėl liepsnos susidūrimo (susilietimo) su šaltu vamzdžiu. Antruoju įrodymu gali būti toks bandymas: atsiurbiant šviečiamosiose dujose degančios oro liepsnos sudegimo dujas ir leidžiant jas pro vario chlorido tirpinį, amonijake gaminasi labai daug vario acetileno (97 pieš.).

2. Sunkiausia aiškinti, kokiu būdu oro ištekliuš į Bunzeno degyklą veikia priešingai disocijacijai ir visai sunkina liepsnos švietimą. Dažnai šis veikmas priskiriamas oro deguoniui. Bet toks aiškinimas prieštarauja tam faktui, kad čia deguonis visai nebūtinas. Tą patį veikimą turi ir anglio dijoksidas bei vandens garai. Net azotas sunaikina liepsnos švietimą. Lewės'as įrodė, kad 0,5 tūrio neguonies vienamie tūryje šviečiamųjų dujų sunaikina liepsnos šviesą. Bet 2,30 tūrio azoto arba 2,27 tūrio oro duoda tą patį rezultatą. Tokiu būdu, oras žymiai stipriau veikia negu azotas, nors jo viena penktoji dalis — deguonis.



96 pieš.

Matyti, nurodytas veikimas tenka priskirti, iš dalies, praskiedimui šaltomis dujomis. Mažas šviečiamosios liepsnos švietimas sunaikinamas net ir šalta platinos lėkšte. Vidujinių šviečiamosios ir nešviečiamosios liepsnos sluoksnių temperatūras lyginant matyt, kad pastarosios temperatūra žemesnė. Jei Bunzeno degyklos vamzdį tiek įšildysime, kad dujų mišinio temperatūra žymiai pakiltų dar prieš jam pasiekiant nešviečiamą liepsną, tai liepsna virsta šviečiamąja. Todėl galimas dalykas, kad šaltos dujos žemina vidujinės liepsnos temperatūrą ir drauge mažina disocijacijos greitumą (Lewes'as).

Mūsų žinios apie degimo procesus Bunzeno degykloje buvo žymiai praturtintos naujais Haber'io tyrinėjimais. Vidujinio kūgio temperatūra

siekia apie 1550₀. Suskaidytos Bunzeno liepsnos protarpines dujas tyrinėjant pasirodė, kad pirminio oro deguonis visiškai suvartojamas, ir kad sudegimo produktai sudaro vidujiniam kūgy pusiausvyrą:

$$\frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K \text{ (vandens dujų pusiausvyra).}$$

Šio spėliojimo teisingumas buvo įrodytas, eksperimentu nustačius dydį K šviečiamųjų dujų ir oro mišiniui ir šviečiamųjų dujų, angliarūgštės ir oro mišiniui; primaišius angliarūgštės, degimo temperatūra vidujiniam kūgy sumažėja.

XXX SKYRIUS.

Silicis ir boras.

Chemiškuoju savo elgesiu silicis labai panašus į anglį. Tačiau nėra žinomas silicio monoksidas[1]; taigi, silicis visuose savo junginiuose keturiavalentis. Chemiškosiomis savo savybėmis jis tikras metalojidas.

Silicis gamtoje. Priešingai angliui, silicio laisvo nebūna. Junginiuose gi jis po deguonies gausiausias elementas; daugiau kaip ketvirta dalis visos žemės plutos susideda iš silicio. Jo oksidas, silicio dijoksidas arba silicio rūgštis, gamtoje sudaro putnagą (kvarcą) ir smėlį; be to, prijungtas prie šarminių oksidų silikatuose, ir yra esminė sudedamoji dalis daugelio akmenų, sudarančių ištisus kalnynus. Neorganiniame pasaulyje silicis turi beveik tokią pat svarbią reikšmę, kaip anglis organiniuose junginiuose.

Gaminimas. Pakaitinus magnio (arba aliuminio) ir smėlio mišinį, įvyksta smarki reakcija: $2Mg + SiO_2 \rightarrow Si + 2MgO$. Veikiant praskiesta sieros rūgštimi, silicis atskiriamas nuo magnio oksido, metalinio magnio (ir kiek pasigaminusio magnio silicido). Be to, silicis gaunamas, leidžiant silicio tetrachlorido garus ant įkaitinto metalinio natrio arba redukuojant natrio silicio floridą natrio metalu. Šiais metodais gaunamas amorfinis silicis.

Jei amorfinis silicis ištirpinamas sulydytam cinke arba aliuminy, tai, šiai masei sušalus, išsikristalizuoja silicis. Kristalizacija gali būti sujungta su gaminimo būdu, jei pakaitinsime uždarytame tiglyje tris dalis kalio silicio florido, K_2SiF_6, su viena natrio dalimi ir trimis cinko dalimis. Natris išstumia silicį ir jun-

[1] Paskutiniu laiku pasisekę pagaminti silicio monoksidas, redukuojant silicio dijoksidą elektros krosnyje, bet čia, gal būt, yra tik SiO_2 ir Si mišinys.

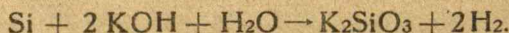
giasi su floru, cinkas gi veikia kaip tirpiklis. Cinkas ištirpinamas praskiestoj rūgštyje, o silicis, būdamas nepaveiktas, pasilieka be atmainos.

Silicis lengviausia gaminti iš aliuminio, smėlio ir sieros. Uždegtas mišinys smarkiai sudega. Veikiaint vandeniu, nuo aliuminio sulfido atskiriamas aliuminis, turįs silicio, o paskui, praskiesta druskos rūgštimi ištirpinamas ir aliuminis.

Savybės. Amorfinis silicis — rusvi milteliai. Jis tirpsta įvairiuose sulydytuose metaluose, gamindamas silicidus. Jis jungiasi su floru paprastoje temperatūroje, su chloru 450°, su bromu 500°, su deguonimi 600°, su azotu maždaug 1000° ir su anglimi bei boru — elektros krosnio temperatūroje. Karališką vandenį jis iš lėto oksiduoja į silicio rūgštį; o floro vandenilio rūgšties ir azoto rūgšties mišiniu ištirpinamas į silicio floridą; visi kiti rūgščių tirpiniai silicio neveikia net 100° temperatūroj.

K r i š t o l i n i s silicis; susideda iš juodų taisyklingos sistėmos adatų ir nėra tiek aktingas, kiek amorfinė modifikacija. 400° temperat. jis oksiduojasi iš paviršiaus, ir susidarąs paviršiuje oksido sluogsnis saugo jį nuo tolimesnės oksidacijos. Su chloru ir floru jis lengvai jungiasi karštyje. Dujų pavidalo floro vandenilis smarkiai reaguoja su siliciu augštoje temperatūroje; reakciją lydi šilimos ir šviesos išsiskyrimas, ir pasigamina silicio tetrafloridas bei vandenilis. Floro vandenilio rūgšties ir azoto rūgšties mišinys lėtai veikia silicį, kitų gi deguonies rūgščių jis neveikiamas.

Abi silicio rūšys lengvai tirpinamos verdančio kalio šarmu ar natrio šarmu į metasilikatą; čia išsiskiria ir vandenilis:



$$Si + 2\,KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2\,H_2.$$

Silics, matyti, aktingesnis už anglį, nes, pakaitinus jį su sulydytu kalio karbonatu, pasigamina kalio silikatas, ir atsipalaiduoja anglis. Silicis lydosi augštoje temperatūroje. Jam sušalus susidaro krištolinė modifikacija.

Silicio vandenilis SiH_4 (Silicio metanas). Priešingai angliui, silicis sudaro nedaug visai apibrėžtų vandenilio junginių. Labiau žinomas jų gaunamas dujų pavidalu, veikiant chloro vandenilio rūgštimi magnio silicidą:

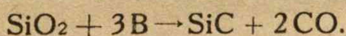


$$Mg_2Si + 4\,HCl \rightarrow 2\,MgCl_2 + SiH_4.$$

Ši reakcija primena sieros vandenilio gaminimo būdą. Kadangi

magnio silicide esama ir magnio priemaišų, tai kartu išsiskiria ir vandenilis; be to, šiose dujose visuomet primaišyta ir kitų silicio vandenilių, ypač Si_2H_6, paskui dar Si_3H_8, Si_4H_{10} ir k. Šios dujos galima vienos nuo kitų atskirti, leidžiant jas pro skystu oru apgaubtą vamzdelį; silicio vandenilis suskystėja, ir vandenilis eina toliau. Mišinys su vandeniliu užsidega savaime; grynasis silicio vandenilis rodo šią savybę, tik sumažinus spaudimą. Abu silicio vandeniliu galima lengvai atskirti, nes Si_2H_6 (silicio etanas) yra skystis, verdąs 52° temperat., o SiH_4 verda jau — 116° temperat. Ore silicio vandenilis lengvai užsidega, paliesdamas šiltas medžiagas. Pakaitinus, jis skaidosi į savo sudedamąsias dalis.

Silicio karbidas SiC. Šis junginys plačiai vartojamas glodinamąja (šlifuojamąja) medžiagą ir parduodamas **karborundo** vardu. Jis gaminamas pagal Acheson'ą, kaitinant putnago, smėlio, kokso ir paprastos druskos mišinį elektros krosnyje;

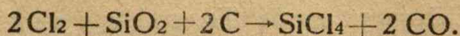


$$SiO_2 + 3B \rightarrow SiC + 2CO.$$

Tam tikslui vartojamas pasipriešinimo krosnis; tai — didelis, keturiakampis, išmūrintas rezervuaras, ant kurio siaurų paviršių įvedami elektrodai. Ilgas ir neglaudžiai sudėtas kokso sluoksnis suteikia srovei didelį pasipriešinimą. Nurodytas mišinys viršuj, apačioj ir iš visų šonų atskirtas šiuo sluogsniu. Kai praleidžiama srovė, koksas baltai įkaista, ir karštis, išspinduliavęs iš kokso, sukelia reakciją, kuri vyksta pagal augščiau nurodytas lygtis.

Grynas silicio karbidas susideda iš skaidrių, bespalvių, heksagonalinių plokštelių. Paprastai krištolai rusvi arba juodi. Kietumo atžvilgiu jis artimas deimantui ir boro karbidui. Jis nesioksiduoja ore net balto įkaitimo temperatūroje, nes susidaręs iš pradžių silicio rūgšties sluogsnis jį saugo nuo tolimesnės oksidacijos. Karborundas neveikiamas nei vandens, nei rūgščių, net lydąsis kalio chloratas, arba rūkstančioji azoto rūgštis, jo neveikia; tačiau lydąsi šarmai karborundą suskaido, gamindami silikatą ir karbonatą. Karborundas vartojamas kietiems akmenims,, kaip antai granitui, glodinti (šlifuoti); iš jo daroma galandamieji akmens ir girnos; karborundu išklojamos pudlinguojamų krosnių sienos ir, be to, plieno gamyboj dar daug kur pritaikomas.

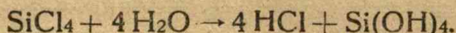
Silicio tetrachloridas $SiCl_4$. Šis junginys gaunamas betarpiškai iš elementų. Patogiau jis gauti, leidžiant chlorą ant stipriai įkaitinto silicio dijoksido ir anglio mišinio. Silicio tetrachloridas kondensuojamas šaldytuve:



$$2\,Cl_2 + SiO_2 + 2\,C \rightarrow SiCl_4 + 2\,CO.$$

Vienas chloras smėlio neveikia, ir anglis čia prijungia tik deguonį. Šitokios rūšies gavimo būdas, kuris remiasi tuo, kad anglio buvimas duoda galimybės chlorui veikti oksidus, labai dažnai taikomas; mes užeisime tokių ir kitų pavyzdžių.

Silicio tetrachloridas — bespalvis skystis (vir. tašk. 59°), kuris drėgname ore stipriai rūksta, gamindamas silicio rūgštį ir druskos rūgštį. Jis smarkiai reaguoja su šaltu vandeniu ir šiuo atžvilgiu skiriasi nuo anglio tetrachlorido:



$$SiCl_4 + 4\,H_2O \rightarrow 4\,HCl + Si(OH)_4.$$

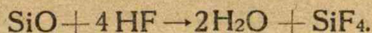
Čia susidaranti silicio rūgštis iškrinta sutenėjusių (želatinuotų) nuosėdų pavidalu.

Pakaitinus silicį sauso chloro vandenilio srovėje, susidaro silicio tetrachlorido ir silicio chloroformo $SiHCl_3$ mišinys. Šis antrasis junginys, verdąs 34° temperat., yra skystis.

Silicio vandeniliui Si_2H_6 atitinka chloridas Si_2Cl_6, bespalvis skystis, kuris gaunamas, leidžiant $SiCl_4$ garus ant silicio temperatūroje augščiau 1000°.

(Yra žinomi ir silicio bromidai ir jodidai).

Silicio tetrafloridas SiF_4. Šis junginys išsiskiria dujų pavidalu, veikiant koncentruotai floro vandenilio rūgščiai smėlį:

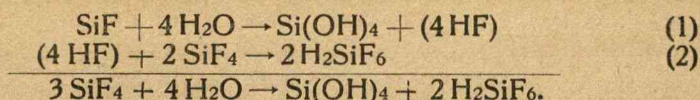


$$SiO + 4\,HF \rightarrow 2\,H_2O + SiF_4.$$

Kadangi vanduo veikia silicio tetrafloridą, tai vietoj floro vandenilio rūgšties ir smėlio, paprastai imamas smėlio, miltelių pavidalo kalcio florido ir sieros rūgšties pertekliaus mišinys; sieros rūgšties perteklius kliudo vandeniui skaidyti junginį. Floro vandenilio rūgštis skaido visus silikatus, gamindama silicio floridą.

Silicio tetrafloridas yra dujos, kurios, būdamos atšalusios iki — 102°, pereina iš dujų stovio į kietą stovį. Drėgname ore jis stipriai rūksta ir smarkiai reaguoja su vandeniu. Ši reakcija skiriasi nuo atitinkamos silicio tetraflorido skaidymosi reakci-

jos, nes dar nesuskaidytas tetrafloridas sudaro su floro vandenilio rūgštimi kompleksinį junginį:



$$SiF + 4\,H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + (4\,HF) \qquad (1)$$
$$(4\,HF) + 2\,SiF_4 \rightarrow 2\,H_2SiF_6 \qquad (2)$$
$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 2\,H_2SiF_6.$$

Silicio rūgštis iškrinta ir filtravimu gali būti atskirta nuo silicio floro vandenilio rūgšties.

Silicio floro vandenilio rūgštis H_2SiF_6. Ši rūgštis — pastovi tiktai tirpinyje. Ją išgarinus, išsiskiria silicio tetrafloridas, o didesnioji floro vandenilio dalis pasilieka. Šios rūgšties druskos kaitinamos skaidosi visai atitinkamu būdu.

Kalio silicio floridas ir natrio silicio floridas, priešingai daugumui kitų šarminių druskų, menka tirpsta vandenyje ir dėl to vartojamas analize: viena dalis K_2SiF_6 tirpsta 833 dalyse vandens 17,5° temperat.; natrio druska lengvai tirpsta (1 dalis 153,3 vandens dalyse). Bario druska tirpsta nepaprastai sunkiai (1 dalis 3731 dalyje vandens 17,5° temperat.); ja galima naudotis ir bariui ir silicio floro vandenilio rūgščiai įrodyti. Daugumas šios rūgšties sunkiųjų metalų druskų tirpsta.

Silicio dijoksidas. SiO_2 gamtoje labai dažnai užeinamas daugeliu įvairių modifikacijų. Gryniausioji jo modifikacija — **putnagas (kvarcas), arba kalnų krištolas;** šios jo modifikacijos krištolai — romboedriniai (trapecoedriniai — tetratoedriniai). **Tridimito** pavidalu (graik. τρίδυμοι, — tryniai) SiO_2 sudaro heksagonalinių plokštelių pavidalo krištolus, kurie sujungti dvynių ir trynių būdu. Tridimitas pastovioji augštose temperatūrose silicio dijoksido krištolų forma; putnagas pastovus žemiau 900°. Mangano ir geležies fijoletiškai nudažytas putnagas vadinamas **ametistu; tamsi dūminio putnago, arba morijono,** spalva pareina nuo organiškos substancijos. Prastesni putnago pavidalai nepaprastai gausingi, pav., **pieno putnagas** (Milchquarz), rožių **putnagas** (Rosenquarz), **katės akis** (Katzenauge). Amorfinis putnagas yra **agatas, chalcedonas** ir **titnagas** (Feuerstein); ypatinga agato modifikacija — **oniksas. Infuzorinė**, arba **diatominė, žemė** yra mažučių organizmų liekanos. Turinti vandens silicio rūgštis yra **opalas,** kuris, būdamas taurus, yra branginamas akmuo.

Nors silicio dijoksidas ir anglio dijoksidas fiziškai iš pagrindų vienas nuo kito skiriasi, tačiau chemišku atžvilgiu jie turi daug bendro. Šildoma cilicio rūgštis su kalio šarmu sudaro kalio ortosilikatą:



$$SiO_2 + 4KOH \rightarrow K_4SiO_4 + 2H_2O.$$

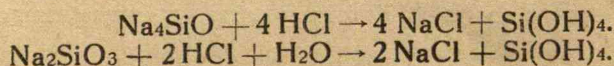
Išgarinus tirpinį, pasilieka sutenėjusios kietos masės pavidalo druska. Silicio rūgšties kalio ir natrio druskos vadinamos „tirpstamuoju stiklu". Kalio ir natrio silikatai taip pat gaunami, virinant smėlį su šių metalų karbonatų tirpiniais; čia išsiskiria anglio dijoksidas. Paprasčiausiai jie gaminami, lydant smėlį su karbonatais; čia susidaro metasilikatai (žiūrėk žemiau):



$$SiO_2 + K_2CO_3 \rightarrow K_2SiO_3 + CO_2.$$

Silicio dijoksido taikinimas labai įvairus. Skaidrieji krištolai vartojami optiškiems tikslams, pavyzdžiui putnago linzėms (lęšiams) gaminti. Putnagas labai gerai praleidžia ultrafijoletinę šviesą. Smėlio pavidalo silicio dijoksidas labai plačiai vartojamas glodinti (šlifuoti) ir stiklo gamyboj. Infuzorinė žemė dėl mažiausių savo dalelių vamzdžių pavidalo struktūros turi savybę absorbuoti trigubąjį savojo svorio nitroglicerino kiekį (dinamitas). Putnago lydymosi taškas 1600°; išlydyto ir vėl sukietėjusio silicio dijoksido išsiplėtimo koeficijentas labai mažas (tarp 0° ir 1000° 5,4. 10^{-7}). Dėl šių savybių putnagas ypač tinka aparatams gaminti iš putnago stiklo. Putnago indai galima labai smarkiai įkaitinti ir staiga atšaldyti, ir jie, tačiau, nesprogsta; be to, jie turi tą ypatybę, kad putnagas neveikiamas rūgščių, išskyrus floro vandenilio rūgštį. Natrio ir kalio šarmai putnago indus, palyginti, lengvai veikia. Putnago indams gaminti, lydomas švariausias smėlys ypatingos konstrukcijos elektros krosnyse; mažesniems aparatams gaminti putnagas lydomas „perkūno dujų" liepsnoje.

Silicio rūgštys. Įdėjus kokios nors rūgšties į natrio silikato tirpinį, atsipalaiduoja silicio rūgštis, kuri, paprastai, po kiek laiko iškrinta sutenėjusių nuosėdų pavidalu. Jei, atvirkščiai, įpilsime silikato tirpinį į koncentruotą druskos rūgštį, tai nuosėdų nesusidarys. Silicio rūgštis pasilieka k o l o j i d i n i a m e t i r p i n y :



$$Na_4SiO + 4HCl \rightarrow 4NaCl + Si(OH)_4.$$
$$Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O \rightarrow 2NaCl + Si(OH)_4.$$

Iškritusios silicio rūgšties tenesiai (drebučiai) vadinami hidrogeliu; o kolojidinį tirpinį — hidrozoliu; panašiai skiriame alkolgelį nuo alkolzolio, kai, vietoj vandens, tirpiklis yra alkolis.

Silicio rūgšties gelio (drebučių) vandens prijungimas ir išskyrimas buvo labai tiksliai ištirtas van Bemmelen'o ir paskiau Zsigmody'aus, ir pasirodo, kad vandens garų spaudimas tolydžio mažėja su vandens kiekio mažėjimu, ir nepareiškia tų šokinėjančių atmainų, kaip kad tikruosiuose hidratuose, jiems pereinant į paprastus molekulinius junginius. Vandens išsiskyrimas vyksta tol, kol pasilieka bevandenio silicio dijoksidas. Todėl turint silicio rūgščiai vandens, negalime kalbėti apie tam tikrus hidratus, kaip pav., buvo fosforo rūgštyse.

Silicio rūgštis — labai silpna rūgštis, ir dėl to ji nesudaro amonio druskos. Dėl tos pačios priežasties silicio rūgštis gali būti visiškai atpalaiduota iš savo druskų net tokios silpnos rūgšties, kaip antai anglio rūgštis. Kadangi kaikurių geizerių vanduo turi kalio ir natrio silikatą, tai dėl anglio rūgšties veikimo tose vietose, kur vanduo išteka iš žemės, iškrinta silicio rūgštis. Šios iškritusios nuosėdos vadinasi **silicio tufas** (Kieselsinter). Kartais panašios nuosėdos būna nepaprastai gražios, pav., baltosios ir rožinės terasos Naujojoj Zelandijoj.

Kolojidai ir kolojidiniai tirpiniai. Mes jau augščiau (palyg. 376 pusl.) adsorbcijoje esame matę labai svarbią sistėmų savybę su labai ryškiais atsiskyrimo paviršiais. Th. Graham'as pirmasis aiškiai pastebėjo šių sistėmų savotiškumą. Jis surado, kad druskų tirpiniai, priešingai daugelio kitų medžiagų tirpiniams, pasižymi didele difuzijos savybe. Tiksliau atskirti šioms įvairios rūšies medžiagoms, Graham'as supila tirpinius į indą, kurio dugnas susideda iš pergamento arba gyvulio membranos. Šis indas plaukia kitame didesniame, vandens pripiltame, inde. Druskos lėtai difunduoja pro membraną laukan į vandenį, o kitos medžiagos, kaip antai želatina, baltymas ir silicio rūgštis per membraną nedifunduoja. Tokiu būdu galima atskirti abi medžiagų grupės. Graham'as šį atskyrimo procesą pavadino **dijalizu**, ir aparatą — **dijalizatoriumi.** Medžiagos, turinčios savybes prasiskverbti pro membraną, būdamos kietos, dažniausiai įgauna lengvą krištolų pavidalą; Graham'as juos skyrė nuo **kolojidų**, klijaus pavidalo medžiagų, kurios nesugeba prasiskverbti pro poruotą membraną, ir pavadino **kristalojidais**

(čia nereikia supainioti pusiau praleidžiamų membranų (198 pusl.), kurios ir ištirpintų medžiagų nepraleidžia). Dabartiniu laiku šis skirtumas nėra absoliutiškai tinkąs, nes surasta, kad kiekviena medžiaga galima tinkamais metodais paversti į kolojidinį stovį. Todėl yra teisingiau kalbėti apie kolojidinį stovį ir kolojidines sistėmas. Ypatingosios savybės, kurios charakterizuoja kolojidinį stovį, pareina nuo be galo smulkaus medžiagos susiskaidymo. Volfgang'as, Ostvald'as sistėmas su ryškiais atsiskyrimo paviršiais vadina **dispersinėmis** sistėmomis ir dispersija arba smulkiai susiskaldžiusią **fazę** skiria nuo dispersijos priemonės, tarp kurios dalelių esama sąryšio. Jei, pav., imsime molio emulsiją vandeny, tai molis bus dispersinė fazė, o vanduo — dispersijos priemonė.

Atsižvelgiant į dispersinės fazės ir dispersijos priemonės agregato stovį ir į dispersinės fazės dispersingumo laipsnį (padalijimo laipsnį), galima maždaug tarpusavy apriboti sistėmos, kurioms priskiriama bendrų pobūdingų savybių.

Dispersinė fazė	Dispersijos priemonė.	Didėjąs dispersingumo laipsnis ⟶	
Kietas	Skystas	Suspensijos, suspensijų kolojidai	Tikri tirpiniai (molekuliškai dispersinės sistėmos).
Skystas		emulsijos, emulsijų kolojidai	
Kietas	Dujos	dūmai	
		rūkai	
Skyitas	Skystas	putos	Kieti tirpiniai (izomorfiniai mišiniai).
Dujos		mišiniai, kolojidiniai tirpiniai	
Kietas	Kietas	(Nudažymai)	

Šioji maža lentelė mums rodo nepaprastą kolojidinių sistėmų įvairumą ir, be to, tai, kad negalima išvesti griežtų ribų tarp ryškiai dispersinių sistėmų (suspensijų, emulsijų) iš vienos pu-
ir kolojidines sistėmas. Ypatingosios savybės, kurios charakte-
iš antros pusės, bet jos sudaro tolydinį perėjimą iš vienų į kitas.

Svarbiausiosios sistėmos yra suspensijos ir emulsijos kolojidai. Ilgai buvo abejojama, ar jų nereikia priskirti prie tikrųjų tirpinių. Dabartiniu laiku nėra jokios abejonės, kad čia turime reikalo su heterogeniškomis sistėmomis. Silicio rūgšties kolojidinis tirpinys, arba gražus raudonas metalinio aukso kolojidinis tirpinys atrodo visai skaidrus. Bet, jei į šiuos tirpinius leisime kristi tam tikram stipram šviesos spinduliui, tai galime ma-

tyti jo kelią per tirpinį. Tikruose skysčiuose tas reiškinys nepastebimas. Suspenduotosios dalys laužia šviesą (Tindal'o fenomenas). Taip antai, tamsiame kambaryje matome judančias, saulės spindulių nušviestas, dulkių daleles. Jei mikroskopu žiūrėsime stačiai į šviesos pluoštą kolojidiniam tirpiny, tai, esant tinkamoms sąlygoms, matysime kolojidines daleles, kaipo šviesius taškelius, ant tamsaus ekrano. Šiuo principu konstruotas **ultramikroskopas** (Siedentopf'as ir Zsigmondy'us. Ultramikroskopo pagalba galima nustatyti kolojidinių dalelių dydis. Galima tiesiog suskaityti tam tikrame tūryje esančių kolojidinių dalelių skaičius, ir, žinant suspenduotos medžiagos tūrio vieneto svorį, galima išskaičiuoti atskirų dalelių masė arba ir jų tūris. Pav., raudonas kolojidinis aukso tirpinys turi maždaug 10 — 30 $\mu\mu$ (milijoninės milimetro dalys) dijametro daleles.

Suspenduotosios dalelės juda gyvai zigzago pavidalo keliais. Šis judėjimas (Brown'o judėjimas) yra molekulų šilimos judėjimo atvaizdas, ir kiekinis (jų) matavimas įrodė, kad jos griežtai laikosi kinetinės dujų teorijos dėsnių (Einstein'as, v. Smolukovsky's, Perrin'as, The Svedberg'as). Šie tyrinėjimai ir išskaičiavimai yra didžiausias tiksliųjų mūsų gamtamokslių nuopelnas.

Visose kolojidinėse sistėmose elektrovaros jėga sužadina suspenduotų dalelių judėjimą, kuris vadinamas **kataforezu.** Daugumas jų juda į anodą, vadinasi, jos neigiamai apkrautos, kitos gi juda į katodą — apkrautos teigiamai. Paskutinėmis, ypač, priklauso kolojidiniai metalų hidroksidai.

Dėl didelio dispersinės fazės paviršiaus išsivystymo ji labai stipriai adsorbuoja dar esančias tirpiny medžiagas. Adsorbuotasis kiekis laikosi anksčiau išdėstyto dėsnio (žiūrėk 376 pusl.) Iš elektrolitų anijoną arba katijoną adsorbuojama įvairiu stiprumu. Jei adsorbuojama molekulų rūšis, kuri turi tą patį elektros krovinį, kaip ir kolojidinė dalelė, tai kolojidinė sistėma darosi pastovesnė, priešingu atveju, dalelių elektros krovinys tampa menkesnis, ir sistėmos pastovumas mažėja. Dėl šios priežasties suspensijos kolojidai, o kiek mažiau emulsijos kolojidai, iškrinta kuokštų pavidalu, įdėjus į juos elektrolitų. Šis iškritimas daug lengviau veikiamas trivalenčių jonų negu dvivalenčių ar vienavalenčių. Kolojidinė sistėma pasiekia pastovumo minimumą, kai dalelių krovinys pa-

sidaro lygus nuliui. Adsorbuotos medžiagos perteklius gali keisti dalelių krovinio prasmę. Tepaaiškės iš dviejų pavyzdžių tai, kas buvo pasakyta. Jei į 100-tą cm^3.0,01 N. kalio jodido tirpinio įpilamas vienodos koncentracijos sidabro nitrata tirpinys, tai tirpinys nusidažo pasigaminusiu sidabro nitrato tirpiniu geltonai, bet iš pradžių lieka skaidrus. Kolojidinis sidabro jodidas neigiamai apkrautas. Pridėjus dar sidabro nitrato tirpinio, tirpinys pamažėl drumsčiasi, ir kai tik bus pripiltas ekvivalentinis kiekis (100 cm^3.), pasigaminęs sidabro jodidas staiga iškris. Galima ir priešingai pasielgti, bet tuo atveju kolojidinis sidabro jodidas adsorbuotas sidabro jonas apsikraus teigiamai. Kolojidinis tirpinys arseno trisulfido, kuris lengvai gaunamas, leidžiant H_2S į As_2O_3 vandeninį tirpinį, taip pat išsiskiria kuokštų pavidalu štai šių junginių tirpinys:

KCl	turinčio	50	milimolių	litre
$BaCl_2$	»	0,7	»	»
$AlCl_3$	»	0,09	»	»

Priešingai apkrauti kolojidai vienas kitą nusodina. Iškritusį kuokštų pavidalu kolojidą vadina **geliu**, o ištirpintąjį — **zoliu**. Kolojidų iškritimas pasireiškia mažiausių dalelių susigrūdimu. Tinkamomis priemonėmis galima gelį vėl paversti tirpiniu (pašalinti elektrolitus dijalizo būdu) (a p v e r č i a m a s k o l o j i d a s). Bet dažnai to padaryti nepavyksta, nes dalelės ne tik nesigrūda, bet labai greit susiriša į didesnes daleles, kurių paskui, paprastai, negalima vėl tiesiog paversti į kolojidinį tirpinį (n e a p v e r č i a m a s k o l o j i d a s). Dalelių padidėjimas yra savaime vykstąs procesas, kuriame atsipalaiduoja energijos, o jų paviršiaus energija mažėja.

Medžiagas, kurios padidina kolojidinių sistėmų pastovumą, vadiname s a u g o m o s i o m i s m e d ž i a g o m i s (Schutzstoffe). Jei šios medžiagos pačios kolojidinės, tai kalbama apie s a u g o m u o s i u s k o l o j i d u s. Dažnai užtenka minimalinių kiekių saugomųjų kolojidų (kaučiuko, baltymo, želatinos, daugiamolekulinių organiškų rūgščių ir t. t.), padidinti suspensijos kolojidų pastovumui elektrolitų atžvilgiu. Tačiau jie turi dar tos reikšmės, kad iškritęs kolojidas vėl gali būti paverčiamas tirpiniu. Čia labai dažnai naudojama, pav., kolojidinis sidabras, į kurį pripilta kiek lizalbino arba protalbino rūgšties (P a a l'i s). [Daugiamolekulinės rūgštys,

kurios gaunamos baltymo hidrolizu], kaipo saugomasai kolojidas, gali būti gaunamas iš tirpinio kietoj būklėj ir gali būti laikomas; pripylus į jį vandens, vėl pereina į tirpinį (protargolas, prekybinis lizargolas, kuriuos vartoja žaizdoms dezinfekuoti).

Aplamai, galima pagaminti tik labai praskiesti suspensijos kolojidų tirpiniai. Kadangi dalelių skaičius tada reliatyviai labai mažas, tai visos tos dispersijos priemonės savybės, kurios pareina nuo ištirpintų dalelių skaičiaus, garų spaudimo, užšalimo taško, virimo taško, ir t.t., beveik visai nesikeičia. Kitaip atsitinka emulsijos kolojiduose, kurių tirpiniai gali būti pagaminti daug didesnės koncentracijos, ir kurių dalelių dydžiai mažai kuo tesiskiria nuo molekulinių dydžių. Daugelis emulsijos kolojidų tirpinių turi mažą paviršiaus įtempimą, jie lengvai sudaro putas (muilo tirpinys, baltymo tirpinys). Emulsijos kolojidai lengvai absorbuoja didelius skysčių kiekius, jie **brinksta** (želatina, klijus).

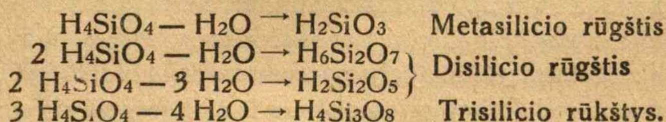
Daugelis suspensijos kolojidų neorganiškos, netirpstančios vandeny medžiagos. Metalai galima paversti į kolojidinį stovį, sutrynus į dulkes vandenyje elektros šviesos lanko pagalba (B r e d i g'a s). Tokiu būdu, galima pagaminti ir kalio bei natrio metalų kolojidiniai tirpiniai etere (T h e S v e d b e r g'a s). Metalai galima taip pat paversti į kolojidinę būklę, išskiriant juos redukcijos priemonėmis iš tinkamų tirpinių.

Kolojidiniai netirpstančių vandenyje metalų sulfidų tirpiniai galima lengvai pagaminti, sumaišius praskiestus druskų tirpinius su sieros vandeniliu arba kalio ar natrio sulfidu. Kolojidiniai hidroksidai gaunami dijalizu iš hidrolizu suskaidytų junginių (pav., $Si(OH)_4$ iš $SiCl_4$, $Fe(OH)_3$ iš $Fe(NO_3)_3$ ir t. t.); čia hidrolizu susidariusi rūgštis difuzijos būdu pasišalina, ir pasilieka kolojidinis hidroksidas. Kitas būdas kolojidiniams hidroksidams gaminti štai koks: tirpinys, pav., geležies chlorido, sumaišomas su amonijaku; iš pradžios susidaręs geležies hidroksidas kolojidiškai tirpsta, įgydamas tamsiai rusvą spalvą, geležies chlorido pertekliuje, o paskui tirpinys filtruojamas ir dijalizuojamas.

Kolojidai turi ne tik teoriškos, bet ir didelės praktiškos reikšmės. Jų dažnai pasitaiko gamtoje. Mineralų tarpe yra daugelis gelių, kaip antai opalas, zeolitai, molis, dirvožemis ir t.t. Augalai ir gyvuliai daugiausia susideda iš kolojidų, celiuliozos, baltymo ir t.t. To dėliai kolojidinių sistėmų savybės

turi didelės reikšmės fiziologiškuose procesuose. Technikoje dažnai užeinama kolojidinių sistėmų, kaip antai molio, kaučiuko, popieriaus, vilnų, medvilnės, šilko, odos; gerbavimo (odų dirbimo) ir dažymo procesas, fotografiška plokštelė, nuotakų valymas, iš dalies, čia irgi priklauso. Namų ūkyje taip pat susiduriame su kolojidinių savybių svarba (sviesto, grietinės ir t.t. pagaminimas). Muilo valymo veikimas aiškinamas grynai kolojidiškai chemišku atžvilgiu. Mažas muilo tirpinio paviršiaus įtempimas duoda jam galimumo viską šlapinti ir, kaipo saugomasis kolojidas, jis emulguoja riebalus ir suspenduoja nešvariąsias daleles. Gryniausi suodžiai, sumišę su vandeniu, pasilieka ant filtro, užpylus gi ant jų muilo tirpinio, suodžiai praeina pro filtrą.

Silikatai. Spėjama, kad silicio rūgštis yra ortorūgštis $Si(OH)_4$. Mes galime įsivaizduoti daugelį mažiau vandens turinčių silicio rūgščių, gautų iš vienos ar kelių šios rūgšties molekulų; šių spėjamų rūgščių druskos sudaro silikatus. Šios lygtys rodo ortorūgšties santykį su keliomis silicio rūgštimis, kurių druskos dažniausiai sutinkamos tarp mineralų:



$H_4SiO_4 - H_2O \rightarrow H_2SiO_3$ Metasilicio rūgštis

$2\ H_4SiO_4 - H_2O \rightarrow H_6Si_2O_7$ } Disilicio rūgštis

$2\ H_4SiO_4 - 3\ H_2O \rightarrow H_2Si_2O_5$ }

$3\ H_4SiO_4 - 4\ H_2O \rightarrow H_4Si_3O_8$ Trisilicio rūkštys.

Mineralai dažnai buna nepaprastai sudėtingi. Žemėlesnėje lentelėje nurodyti keli tipingi ir labiau išsiplatinę mineralai pagal rūgštis, iš kurių jie gaunami:

Ortosilikatai (H_4SiO_4)	Cirkonas $ZrSiO_4$
	Granatas $Ca_5Fe^{III}(SiO_4)_3$
	Žėrutis $KH_2Al_3(SiO_4)_3$
	Kaolinas $H_2Al_2(SiO_4)_3$
Metasilikatai (H_2SiO_3)	Volastonitas $CaSiO_3$
	Berilas $Be_3Al_2(SiO_3)_6$
	Enstatitas $MgSiO_3$
	Ragų apgavikas ir augitas
Disilikatas ($H_6Si_2O_7$)	Serpentinas $Mg_3Si_2O_7$
Trisilikatas ($H_4Si_3O_8$	Ortokl. (lauko špatas) $KAlSi_3O_8$

Žėrutis, kuris gaunamas dideliais lapais iš Indijos, vartojamas lempų cilinderiams ir elektros aparatų izoliatoriams gaminti. **Kaolinas,** arba **molis,** yra, kaip žėrutis, rūgštus ortosilikatas.

Jis pasigamina gamtoje, veikiant vandeniui ir anglio rūgščiai lauko špatą. Karbonatus sudarą elementai, kalis, magnis ir kalcis, čia išstumiami iš savo junginių silicio rūgšties. Aliuminis gi, kaipo silpno bazingumo elementas, nesudaro karbonatų ir dėl to lieka prijungtas prie silicio rūgšties. Molis, turįs kalkių, vadinamas **mergeliu,** o sumišęs su smėliu molis — **molyne,** arba mole.

Kaikurie šių mineralų dažnai sutinkami mišiny vienas su kitu, kaipo nuolatinės sudedamosios vulkanų uolienų dalys. **Granitas** yra (daugiau ar mažiau) stambus mišinys putnago, lauko špato ir žėručio. Dažnai tūlam krinta į akis ilgoki, mėsos raudonumo ar balti, lauko špato krištolai. **Bazalto** sudedamosios dalys, paprastai, sunkiai plika akimi atskiriamos. **Lava** vadinasi šviežiai išmesta vulkanų uoliena. **Pemza** (Bimsstein) vadinamos poruotos (akytos) lavos dalelės; akyta jų struktūra pareina nuo buvusių jose dujų ir vandens garų išsiplėtimo, esant sumažintam spaudimui. **Smiltainis** susideda iš smėlio, sucementuoto moliu, kalcio karbonatu arba silicio rūgštimi ir geležies oksido, nusidažiusio rusva ar geltona spalva.

Vandens turį silikatai, pav., **zeolitai,** kaip n a t r o l i t a s $Si_2O_{10}AlNa_2 . 2H_2O$, tirpinami rūgščių (druskos rūgšties), o be vandens silikatai jose netirpsta arba labai lėtai tetirpsta; todėl jie veikiami ypatingu būdu, verčiant analizo tikslams tirpiniu. Tam tikslui paprastai naudojamasi dviem metodais. Smulkiai sutrintas mineralas pakaitinamas floro vandenilio rūgštimi platinos tigly, kol visa silicio rūgštis išsiskiria silicio tetraflorido pavidalu. Kadangi susidariusieji floridai pasunkintų analizo eigą, tai metalų floridų mišinys iš pradžios pakaitinamas koncentruota sieros rūgštimi, ir, pasigaminęs tokiu būdu sulfatų mišinys, apdirbamas paprastu analizu. Kitais atvejais smulkiai sutrintas mineralas sulydomas su kalio ir natrio karbonatų mišiniu. Čia susidaro metalų karbonatai ir kalio bei natrio silikatai. Veikiant lydinį vandeniu, kalio ir natrio silikatai tirpsta, o kitų metalų silikatai, kurie lieka neištirpę, paprastu būdu toliau apdirbami.

Įvairūs silicio junginiai. SiS_2, s i l i c i o d i s u l f i d a s, gaunamas, kaitinant silicį su siera arba iš SiO_2 su angliu ir siera. SiS_2 sublimuoja baltomis adatomis ir susiskaido vandenim, gamindamas H_2S.

Yra žinomas silicio nitridas Si_3N_4.

Veikiant vandeniui silicio halogenų junginius, susidaro deguoningi junginiai, o išsiskiria vandenilis; iš $SiHCl_3$ pasigamina $H . SiO . OH$ (s i l i c i o

skruzdžių rūgštis), kuri tuojau kinta ir polimerizuojasi į $(H_2Si_2O_3)_x$. Iš Si_2Cl_6 gaunama silicio rūgštymų rūgštis $(H_2Si_2O_4)$. Virinami su kalio ar natrio šarmais, šie junginiai išskiria vandenilį ir virsta silikatais. Medžiagų grupės taip pat priklauso vadinamieji silikonai (Vöhler'is), kurie gaunami, veikiant rūgštimis metalų silicidus.

$Ci_3Si)_2O$ gaunamas oksiduojant $SiCl_4$ raudono įkaitimo temperatūroj; jis yra skystis, verdąs 138° temperat.

Be to, žinoma ir daugelis kitų silicio junginių su įvairiausiais organiškais radikalais, kurie savo struktūra ir savybėmis primena atitinkamuosius anglio junginius: pavyzdžiui $Si(CH_3)_4$, $Si(C_6H_5)_4$, $Si_2(CH_3)_6$, $Si(NH. C_6H_5)_4$, i $(C_6H_5)_3SiOH$, $[(C_6H_5)_3Si)]_2O$, $CH_3SiO. OH$.

Boras B.

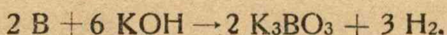
Boras priklauso prie aliuminio grupės ir savo junginiuose visuomet trivanlentis. Bet jis ryškiai metalojidinio pobūdžio: jo oksidas ir hidroksidas turi beveik visai rūgščių savybių, aliuminis gi metalas, ir jo okside bei hidrokside prašoksta šarminės savybės. Boras ir jo junginiai visomis chemiškomis savybėmis, išskyrus valentingumą, panašūs į anglį ir silicį ir į jųjų junginius.

Boras gamtoje. Panašiai kaip silicis, boras užeinamas gamtoje savo deguonies junginiuose, būtent boro rūgštyje ir jo druskose. Prie antrųjų priklauso natrio tetraboratas $Na_2B_4O_7$, kuris pirmą kartą buvo atvežtas iš Indijos „tinkalo" vardu. Boraksas sudaro didelius klodus Borakso ežere Kalifornijoje.Kolemanitas $Ca_1B_6O_{11}. 5H_2O$ ir natrio boro kalcitas $NaCaB_4O_9. 8H_2O$ iš Kalifornijos ir kiti kompleksiniai boratai sudaro tinkamą medžiagą boro junginiams gauti. Palaidos boro rūgšties randama tik keliose vandens garų srovėse, arba sofijonuose (s o f f i o n i), Toskanoje. Štrasfurto kalio druskos kloduose randama boracito $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$.

Gaminimas. Pakaitinus boro oksidą su magnio milteliais $(B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 3MgO + 2B)$, susidaro boro mišinys su magnio boridais, nuo kurio boras sunkoka atskirti. Grynas jis galima gauti, tik redukuojant boro chloridą vandeniliu elektros šviesos lanke. Sulydytame aliuminyje boras tirpsta. Iš lydinio išsikristalizuoja AlB_{12}. Boras lydosi 2500° temperat. Jis beveik kietas, kaip deimantas.

Savybės. Amorfinis boras — juodi milteliai. Jis jungiasi su tais pačiais elementais, kaip silicis, bet kiek energingiau.

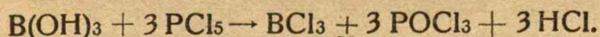
Panašiai kaip anglis, boras oksiduojasi karšta koncentruota sieros rūgštimi arba azoto rūgštimi; čia susidaro boro rūgštis Su krištoline boro modifikacija visos reakcijos vyksta lėčiau. Abi modifikacijos reaguoja su sulydytu kalio hidroksidu, gamindamos boratą:



$$2\ B + 6\ KOH \rightarrow 2\ K_3BO_3 + 3\ H_2.$$

Boro vandenilio bei halogenų junginiai. Veikiant magnio boridui Mg_3B_2 chloro vandenilio rūgštį, išsiskiria dujos, kurios turi kartu su dideliu vandenilio kiekiu ir keletą boro vandenilio junginių. Grynas iš jų gautas B_4H_{10} (vir. tašk. + 16°). Jis nepaprastai jautrus vandens atžvilgiu; čia susidaro įvairūs produktai, tarp jų B_2H_6 (vir. tašk. —87°) ir kiti kieti boro vandeniliai, iš kurių $B_{10}H_{14}$ (lyd. tašk. 99,5°) gaunamas bespalvių adatų pavidalu. Boro vandeniliai su kalio ir natrio šarmais sudaro **hipoboratus,** pav., B_4H_{10} su kietu KOH sudaro $KOBH_3$. Atskiri boro vandenilių vandenilio atomai gali būti pavaduoti halogenais, pav., B_2H_5Br (vir. tašk. 10°).

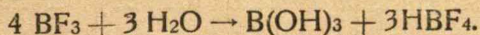
Veikiant kartu angliui ir chlorui boro trioksidą, susidaro boro **trichloridas;** jo gaminimo būdas atitinka silicio tetrachlorido gaminimo metodą (418 pusl.). Jis taip pat gaunamas betarpišku elementų sujungimu. Boro trichloridas taip pat susidaro, kaitinant boro rūgštį su fosforo pentachloridu; šis jo susidarymo būdas yra pavyzdys fosforo pentachlorido elgimuisi hidroksilo junginių atžvilgiu (palyg. 369 pusl.):



$$B(OH)_3 + 3\ PCl_5 \rightarrow BCl_3 + 3\ POCl_3 + 3\ HCl.$$

Reakcijos produktai atskiriami frakcine destiliacija. Boro trichloridas yra skystis, verdąs 18° temper.; jis labai rūksta drėgname ore ir vandens hidrolizu visiškai suskaidomas

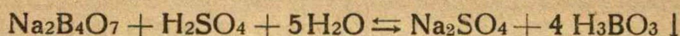
Boro trifloridas BF_3 susidaro, veikiant sieros rūgštimi boro trioksido ir kalcio florido mišinį. Savo gaminimu ir savybėmis šis junginys primena silicio tetrafloridą (418 pusl.). Jis taip pat skaidosi į vandenį, gamindamas boro rūgštį ir boro floro vandenilio rūgštį:



$$4\ BF_3 + 3\ H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3HBF_4.$$

Boro rūgštis dėl mažo tirpingumo iškrinta nuosėdų pavidalu. **Boro floro vandenilio rūgštis** žinoma tiktai tirpiny, o jos druskos gana pastovios.

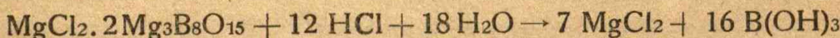
Boro rūgštis. Boro rūgštis su vandens garais kiek laki. Sofijonų boro rūgščiai gauti viršuj garų ištekėjimo spragų pastatomi vandens prileisti baseinai, į kuriuos įleidžiami garai. Iš šio boro rūgšties tirpinio gaunama boro rūgštis, išgarinus vandenį karštais sofijonų garais. Kadangi boro rūgštis labai silpna ir mažai tirpstanti rūgštis, tai ji taip pat gali būti gauta iš koncentruoto borakso tirpinio ir sieros rūgšties:



$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 4\,H_3BO_3 \downarrow$$

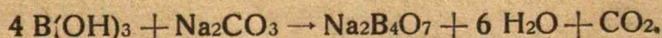
Boro rūgštis krištolinasi iš vandens plonomis baltomis plokštelėmis, kurios trinamos pirštais primena muilą (panašiai kaip grafitas ir talkas). Jos tirpumas yra 19° temperat. 4 dalys ir 100° temperat., 34 dalys 100-te dalių vandens. Tirpinys beveik nereaguoja į lakmų. Jis suteikia Bunzeno liepsnai žalią spalvą. Žalia spalva matyti aiškiausiai, kai uždegamas alkolinis šios rūgšties tirpinys. Šia savybe naudojamasi boro rūgščiai įrodyti. Rūgštis, būdama 100° temperat., iš lėto nustoja vandens ir sudaro **metaboro rūgštį** HBO_2; esant 140° temperat., susidaro **tetraboro rūgštis:** $4HBO_2 - H_2O \rightarrow H_2B_4O_7$. Smarkiai pakaitinus, susidaro oksidas B_2O_3. Ištirpinus netekusius vandens junginius vandeny, vėl pasigamina boro rūgštis. Boro rūgšties tirpinys vandeny vartojamas medicinoje antiseptiku ir pienui bei kitiems valgomiesiems daiktams konservuoti.

Boratai ir perboratai. Boratai, kurie būtų gaunami iš ortoboro rūgšties, beveik visai nežinomi. Žinomiausia druska yra **boraksas** arba **natrio tetraboratas.** Dekahidratas $Na_2B_4O_7.10H_2O$ kristalizuojasi iš vandens didelėmis, skaidriomis prizmomis, o pentahidratas išsikristalizuoja augščiau 56°; abu hidratai — prekybiniai produktai. Jie gaunami perkrištolinant naturalų boraksą. Vokietijoje boraksas gaminamas iš boracito, gaunamo Štasfurte, skaidant šio mineralo tirpinį chloro vandenilio rūgštimi:



$$MgCl_2.2Mg_3B_8O_{15} + 12\,HCl + 18\,H_2O \rightarrow 7\,MgCl_2 + 16\,B(OH)_3$$

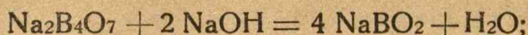
Boro rūgštis ištirpinama karštam vandeny ir neitralizuojama natrio karbonatu:



$$4\,B(OH)_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 + 6\,H_2O + CO_2.$$

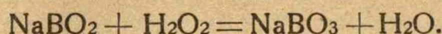
Kalifornijoje boraksas gaminamas iš kolemanito ir natrio kar-

bonato. Veikiant boraksą natrio šarmu, susidaro natrio metaboratas:



$$Na_2B_4O_7 + 2\,NaOH = 4\,NaBO_2 + H_2O;$$

natrio metaboratas žemoje temperatūroje sudaro su vandenilio peroksidu natrio perboratą:



$$NaBO_2 + H_2O_2 = NaBO_3 + H_2O.$$

Pasigaminusiam natrio perbonatui leidžiama iškrištolėti 0° temperatūroj. Jis krištolėja $NaBO_3 . 4H_2O$. Natrio perboratas turi žymią reikšmę technikoje, nes jis turi daugiau kaip 10% aktingo deguonies pastoviu pavidalu, kurį jis atskelia vandeniniam tirpiny vandenilio peroksido pavidalu. Jis vartojamas gaminti perborato muilams (persiliui), kurie baltina plaušus, bet jų neveikia, kaip kad daro chloras.

Boro rūgštis — silpna rūgštis; todėl boraksas stipriai hidrolizuojasi vandeniu ($\frac{1}{10}$n-ame tirpiny 25° temperat. ½% hidroliziškai suskaidytas), ir tirpinys reaguoja stipriai šarmiškai.

Kaitinamas su metalų oksidais natrio metaboratas elgiasi, kaip natrio metafosfatas (palyg. 368 pusl.), ir vartojamas analize. Kai rašome formulą $2\,Na\,BO_2 . B_2\,O_3$, tai paaiškėja, kad susijungus šarminiam metalo oksidui su boraksu, susidaro mišrusis boratas. Vario oksido pėdsakas borakso perlą nudažo žaliai mėlyna spalva; čia susidaro junginys sudėties $2NaBO_2\,Cu(BO_2)_2$. Kobalto junginiai nudažo perlą tamsiai mėlyna spalva. Dėl tos pačios priežasties boraksas vartojamas lituoti. Žalvario padedama drauge su boraksu ant nituojamosios vario ar žalvario daiktų vietos. Lituojamosios lempos temperatūroje boraksas ištirpina paviršutinį oksido sluogsnį, ir sulydytas nitas gali sušlapinti švariąsias metalų plotmes. Medžiaga, kuri, kaip boraksas, paverčia sunkiai lydomas medžiagas, kaip antai metalų oksidus, į lengvai lydomą junginį, vadinasi lydytojas.

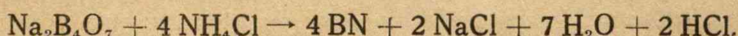
Boro trioksidas B_2O_3. Šis oksidas susidaro, kaitinant boro rūgštį; jis yra balta kieta stiklo pavidalo medžiaga. Jis taip pat pasigamina, degant borui deguonyje. Kadangi jis beveik visai nelakus, tai pakaitintas su druskomis, gali išstumti kitus lakius rūgščių anhidridus:



$$K_2SO_4 + B_2O_3 \rightleftarrows 2\,KBO_2 + SO_3\uparrow$$

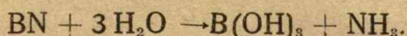
Jis turi labai silpnai išreikštų šarminių savybių. Su rūkstančia sieros rūgštimi jis sudaro boril-pirosulfatą $BO.HS_2O_7$, kuris suskaidomas vandens, o su fosforo rūgštimi — fosfatą BPO_4, kuris pastovesnis.

Boro nitridai ir karbidai. Gaminant gryną borą, susiduriama su dideliu sunkumu, nes boras turi didelio gimininguno su azotu; kaitinamas azote arba amonijake, iš dalies ir ore, boras jungiasi su azotu, **gamindamas** nitridą BN. Šis junginys gaunamas lengviau, kaitinant boraksą su amonio chloridu:



$$Na_2B_4O_7 + 4\,NH_4Cl \rightarrow 4\,BN + 2\,NaCl + 7\,H_2O + 2\,HCl.$$

Šis nitridas yra balta, kieta medžiaga, kuri lengvai skaidosi, kaitinama vandens garais:



$$BN + 3\,H_2O \rightarrow B(OH)_3 + NH_3.$$

Boro karbidas B_6C susidaro, kaitinant elementus elektros krosnyje. Jis kietesnis už karborundą ir kietumo atžvilgiu artimiausias deimantui.

Pratimai:

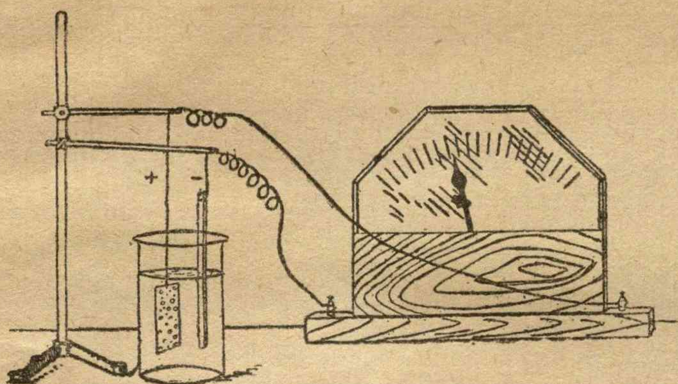
1. Kodėl vertas dėmesio tas faktas, kad karborundas neveikiamas vandens arba rūgščių?
2. Palyginkite anglio ir silicio elementus ir atitinkamus jų junginius.
3. Kodėl geležis ir cinkas nesudaro vandenyje kolojidinių tirpinių?
4. Kokia reakcija vyksta tarp amonio druskos ir natrio ortosilikato tirpinių vandeny?
5. Kiek atomų aukso (žiūr. 141 pusl.) turi kolojidinė kūbo pavidalo aukso dalelė $10\mu\mu$ briaunų ilgumo? (Aukso molekula priimama vienaatome, o aukso lyg. svoris = 19,26).
6. Kiek aukso dalelių $10\mu\mu$ briaunų ligumo turi 1 mm^3 kolojidinio aukso tirpinio, turinčio 0,1 gr. aukso viename litre?

Svarbesniųjų korektūros klaidų atitaisymas

Puslapis	Eilutės iš viršaus	Atspausta	Turi būti
3	22	mėgintuvėly	lėkštelėj
13	9	atmatos	atmainos
13	24	yra	t. y.
15	10	dalykų	dalelių
25	28	0,0537 : 0,0537	0,0358 : 0,0537
32	4	vandelinio	vandenilio
44	27	$\frac{273}{2}$	$\frac{273}{273}$
45	8	$200\ \frac{279}{290}$	$210\ \frac{273}{290}$
46	4 ir 5	200 cm^3; 200	210 cm^3; 210
47	7	200 cm^3	210 cm^3
57	7	$SnCl_2 NaCl$	$SnCl_2, NaCl$
63	13	$H_2O + Cu \rightarrow H_2O + Cu$	$CuO + H_2 \rightarrow H_2O + Cu$
63	25	$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O + 8H$	$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H$
65	26	virškinamąjį trukta	paruoštą maitinamąją dirvą,
71	28	$CaO + O_2 \rightarrow CA(OH)_2$	$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
72	14	$(NA_2CO_2.10H_2O)$	$(Na_2CO_3.10H_2O)$
73		$CuSO_4.3H_20$	$CuSO_4.5H_2O$
74	5	$CuSO_4.H_2O + 2H_2O \rightleftarrows CuSO_45H_2O$	$CuSO_4.H_2O + 2H_2O \rightleftarrows CuSO_4.3H_2O$
76	35	1,8,3	1,2,3
97	6	$\rightleftarrows$ (etere)	$\rightleftarrows$ J(etere)
116	17	$NaSO_4$	$NaHSO_4$
118	2	rūgsta	rūksta
121	22	$+ 2H_3O$	$+ 2H_2O$
139	33	turi	tūris
151	17	$\rightarrow P(OH)_2$	$\rightarrow P(OH)_3$
155	pask.	$+ J_3)$	$+ J_2)$
161	32	Chloriškosios	Chemiškosios
162	3	$+ H_2F_3$	$+ H_2F_2$
168	14	$+ 3HN_4Cl$	$+ 3NH_4Cl$
170	23	$= \frac{x}{c_1(c_1-x)} : t.$	$K = \frac{x}{c_1(c_1-x)} : t.$

Puslapis	Eilutės iš viršaus	Atspausta	Turi būti
172	33	$c_1c_2c_3$	c_1, c_2 ir c_3.
173	5	$H_2 + J$	$H_2 + J_2$
173	20	$K = 0,^2 : 0,2v$	$K = 0\,8^2 : 0,2v$
176	38	$\rightarrow CaJ$	$\rightarrow CaJ_2$
189	30	$\times 56 \quad 5 \times 745$	$6 \times 56 \quad 5 \times 74,5$
191	11	perchloro	perchlorato
204	37	atvirkščias proporcingai	atvirkščiai proporcingas
206	7	konstrukciją	koncentraciją
226	22	$Cl^{\cdot}\ OH^{\cdot}$	$Cl'\ OH'$
241	9	diocijacijos	disocijacijos
250	12	$(Ba'')\ (SO^{\cdot\cdot})$	$(Ba^{\cdot\cdot})\ (SO'')$
251	35	$+ H_2O$	$+ 2H_2O$
251	38	$OH' + H''$	$OH' + H^{\cdot}$
265	31	hidroksidas	hidroksilas
273	13	$(SrSO)_4$	$(SrSO_4)$
279	7	kad	tad
280	6	vandenilio	vandeninio
286	4	sulfudilchloridas	sulfurilchloridas
303	3	H_2S_2O	$H_2S_2O_8$
307	20	inklıkatorių	indikatorių
317	2	paprastąjį	pastarąjį
327	pask.	$+ HNO_2 \rightarrow HNO_3 +$ $+ 3H_2O$	$NH_2NH_2.N_2O + HNO_2 \rightarrow$ $\rightarrow HNO_3 + 3H_2O$.
337	12	malkiniai	mediniai
339	1	(CHI)	(NCl)
369	6	pirmo	piro
370	1	Hipofosforitinė	Hipofosfitinė
377	3	jų tirpinių dažai	dažai iš jų tirpinių
379	16	karbitas	karbidas
384	1	apkinta	pakinta
385	35	mokoksilo	monoksido
386	6	$COCr_2$	$COCl_2$
393	3	išsiskiria	išskiria
393	6	į etatą	į etaną
393	pask.	$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_5 + 53200\,z$	$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 +$ $+ 53200$ kal.
401	1	Sėmenų kaitinamas	Sėmenų aliejus kaitinamas
422	29	Ypatingosios savybės, kurios charakte-	Šitie 3 žodžiai išbrauktini

Vietoj 10 puslapy atspausdinto 14 piešinio turi būti šis piešinys:



Be to, 44 pusl. 27 pieš. ir 48 pusl. 30 pieš. atspausdinti aukštieninki.